

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Dominique BERNARD

- Synthèse et étude structurale de pyrochlores oxy- et thiofluorés
- Nouveaux matériaux ferroélectriques

Soutenue le 16 Juillet 1976 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

P. HAGENMULLER

A. AUTHIER

J. MEINNEL

J. LUCAS

Président

Examineurs

La Science vue par Wolinski



(dessins extraits du journal

"la Gueule Ouverte")

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 233
N° DE SÉRIE : 139

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Dominique BERNARD

- Synthèse et étude structurale de pyrochlores oxy- et thiofluorés
 - Nouveaux matériaux ferroélectriques
-

Soutenue le 16 Juillet 1976 devant la Commission d'Examen

MM. J. PRIGENT

P. HAGENMULLER

A. AUTHIER

J. MEINNEL

J. LUCAS

Président

Examineurs

UNIVERSITY OF
LEIDEN
LIBRARY

THESE

PROPOSÉE PAR

L'UNIVERSITÉ DE KENNES

LE 25 JANVIER 1875

PAR

le grade de Docteur en Sciences Physiques



DOCTEUR EN SCIENCES

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ DE SCIENCES PHYSIQUES
PAR M. J. VAN DER WOUDE

LE 25 JANVIER 1875

UNIVERSITY

LEIDEN

UNIVERSITY OF
LEIDEN
LIBRARY
1875

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOT Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

La plus grande partie de ce travail a été effectuée au Laboratoire de Chimie Minérale D dirigé par Monsieur le Professeur J. LUCAS. Je le remercie de m'avoir accueilli dans cette équipe où j'ai pu travailler dans une ambiance de liberté et de décontraction. Je dois à son expérience scientifique et humaine les nombreux contacts qui ont pu être établis avec d'autres équipes de recherche.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur J. PRIGENT qui a bien voulu accepter la présidence du jury de cette thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur P. HAGENMULLER, Professeur à l'Université de BORDEAUX I, à Monsieur A. AUTHIER, Professeur à l'Université de PARIS VI et à Monsieur J. MEINNEL, Professeur à l'Université de RENNES, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

J'aimerais remercier aussi les nombreuses personnes avec qui j'ai travaillé, en particulier :

Jean PANNETIER, avec qui s'est établie une coopération amicale et efficace. Il m'a suggéré l'étude diélectrique des pyrochlores. Ses connaissances en cristallographie m'ont beaucoup apporté, tant dans le domaine de la synthèse que dans celui de l'étude structurale et physique des matériaux. Les développements des relations entre la cristallographie et la ferroélectricité des pyrochlores lui doivent beaucoup. Ses connaissances bibliographiques m'ont été très précieuses.

Pour la réalisation des montages, j'ai bénéficié de l'aide intelligente et amicale de Jean HAMELIN, qui a mis au point les dispositifs nécessaires. J'ai souvent fait appel à ses compétences, particulièrement en photographie et en dessin.

Gilles FONTENEAU m'a fait profiter de ses qualités de chimiste. Ses connaissances et sa patience ont permis de compenser mes nombreuses lacunes en la matière. L'amélioration du manuscrit doit beaucoup à ses corrections.

Frédéric CHAMPLON a débuté l'étude des pyrochlores au mercure. Il a mis au point la synthèse des matériaux, mais n'a pu continuer ce travail faute de poste de chercheur.

J'ai également apprécié la collaboration des autres membres du laboratoire. Je suis très reconnaissant à Madame P. POULAIN du soin qu'elle a apporté à la dactylographie de ce mémoire.

Tout au long de ces années, j'ai bénéficié des discussions avec des chercheurs extérieurs au laboratoire. Merci en particulier à ceux avec qui j'ai effectué des manipulations.

Je me dois de signaler que ce travail a été soutenu financièrement par les contribuables français. Les sacrifices financiers effectués par mes parents et l'environnement favorable créé par mes amis ne sont pas oubliés.

*Voilà donc bien du monde pour ce qui est présenté
comme le travail d'un seul.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> - SYNTHÈSE DE QUELQUES NOUVEAUX COMPOSÉS PYROCHLORES	3 3
Introduction	3
I - Rappels de la structure pyrochlore	4
1.1 Données cristallographiques	4
1.2 Description de la structure en deux sous-réseaux	5
II - Composés $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$	8
2.1 Rappels	8
2.2 Conditions de synthèse	9
2.3 Résultats	9
III - Pyrochlores oxygénés au bismuth trivalent	11
3.1 Rappels bibliographiques	11
3.2 Conditions de synthèse	12
3.3 Résultats	12
3.4 Cristallologénèse	15

IV - Pyrochlores au cadmium : $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$	18
4.1 Cristallisation du pyroniobate de cadmium	18
4.2 Le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$	20
 CHAPITRE II - ETUDES PHYSIQUES DES PYROCHLORES $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$	23
I - Le pyroniobate de cadmium : rappels bibliographiques	24
1.1 Propriétés diélectriques et ferroélectriques	24
1.2 Etude calorimétrique	27
1.3 Etude cristallographique	27
1.4 Autres études	28
1.5 Substitutions sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	28
II - Etude diélectrique, ferroélectricité, antiferroélectricité	29
2.1 Appareillages pour études diélectriques	30
2.2 Solutions solides dérivant de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	36
2.2.1 Substitution oxygène-fluor	36
2.2.2 Substitution oxygène-soufre :	
Le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$	38
2.3 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: phénomène de relaxation diélectrique	50
2.4 Pyrochlores oxygénés au bismuth trivalent	54
III - Etude calorimétrique des changements de phase	59
3.1 Appareillage	59
3.2 Le pyrochlore ferroélectrique $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$	60
3.3 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: substitutions cationiques	65
3.4 Pyrochlores du type $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{NbO}_7$	68
IV - Diffraction des rayons X	69
4.1 Techniques expérimentales	69
4.1.1 Conditions d'enregistrement.	
Traitement des résultats	69
4.1.2 Etude en température	71

4.2 Résultats	72
4.2.1 Affinement de structure des pyrochlores cubiques	72
4.2.2 Etude en fonction de la température.	74
V - Etude dilatométrique	79
5.1 Rappels	79
5.2 Appareillage dilatométrique	80
5.3 Etalonnage du dilatomètre	83
5.4 Résultats	85
VI - Analyse de quelques propriétés optiques des pyrochlores	90
6.1 Optique non-linéaire, génération de second harmonique dans les pyrochlores	90
6.1.1 Optique non linéaire et ferroélectricité	90
6.1.2 Méthode expérimentale	91
6.1.3 Résultats	92
6.1.4 Conclusions	97
6.2 Spectrophotométrie d'absorption infrarouge	97
6.2.1 Rappels bibliographiques	97
6.2.2 Résultats pour les pyrochlores $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$	99
 <u>CHAPITRE III</u> - DISCUSSION SUR LA NATURE DES PHASES POLAIRES ET LA CRISTALLOCHIMIE DES PYROCHLORES	 103
I - Changements de phase dans les pyrochlores : relation avec la structure	104
1.1 Symétrie et changements de phase ferroélectriques	104

1.2 Les différentes phases pyrochlores	106
1.2.1 La phase paraélectrique α	106
1.2.2 Les phases ferroélectriques	108
1.2.3 Les phases antiferroélectriques	121
1.3 Caractéristiques des transitions de phase	123
1.4 Ferroélectricité et cristallographie des pyrochlores	124
1.4.1 Substitutions cationiques sur le réseau $(B_2X_6)^{q-}$	125
1.4.2 Substitutions cationiques sur le réseau $(A_2X')^{q+}$	127
1.4.3 Substitutions anioniques	129
1.4.4 Conclusions	131
II - La structure pyrochlore : problèmes cristallographiques	132
2.1 Examen des distances de liaison	132
2.2 Evolution des volumes de maille	134
2.3 Spectrophotométrie d'absorption infrarouge des pyrochlores : relation avec la structure	137
CONCLUSION	141
BIBLIOGRAPHIE	145
APPENDICE : Résultats structuraux. Intensités observées et calculées.	176

INTRODUCTION

L'étude de la structure pyrochlore constitue un des principaux thèmes de recherche du Laboratoire de Chimie Minérale D. On rencontre dans ce type structural un grand nombre de composés dont la formulation varie entre AB_2X_6 et $A_2B_2X_6X'$. La contribution du laboratoire porte principalement sur la synthèse de matériaux nouveaux de type $A_2B_2X_6X'$, et sur leurs études cristallographiques (travaux de D. LAGUITTON, J. PANNETIER, J.Y. MOISAN, Y. CALAGE, F. CHAMPLON). Une nouvelle description de la structure à partir de deux sous-réseaux (A_2X') et (B_2X_6) a été proposée par J. PANNETIER et J. LUCAS et l'indépendance de ces réseaux confirmée par des calculs d'énergie électrostatique.

L'examen de la littérature scientifique relative aux matériaux pyrochlores montre que le nombre d'articles concernant la synthèse et la structure est important, tandis que l'étude des propriétés physiques est relativement succincte. Dans ce domaine, les publications scientifiques ont pour objet principal les propriétés magnétiques, optiques (fluorescence, luminescence, infrarouge...), l'effet Mössbauer, les propriétés électriques et diélectriques.

Le type de matériaux préparés au laboratoire nous a amené à développer préférentiellement l'étude diélectrique des pyrochlores.

Ce moyen d'investigation avait permis, dans les années 1952-1953, la découverte de phases ferroélectriques à basse température dans le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Il a été temporairement abandonné à la suite d'échecs dans la recherche de nouveaux pyrochlores ferroélectriques à températures de transition élevées. Ces dix dernières années, on a assisté à un regain dans l'emploi des méthodes diélectriques pour étudier les pyrochlores. Cet effort qui s'est traduit par la découverte de nouveaux matériaux ferroélectriques et antiferroélectriques, est surtout le fait d'équipes de chercheurs soviétiques et français.

Notre contribution à l'étude de matériaux de structure pyrochlore fera l'objet des trois chapitres suivants, et comprendra :

I - une description de la synthèse et de la cristallogénèse de nouveaux composés à structure pyrochlore ;

II - une étude expérimentale de ces matériaux, tant du point de vue des propriétés diélectriques et calorimétriques, que de leur structure. Parallèlement à ces trois méthodes d'investigation, nous décrirons les résultats fournis par d'autres techniques complémentaires (dilatométrie, génération de second harmonique et spectrophotométrie d'absorption infrarouge) ;

III - l'analyse des résultats, une discussion des hypothèses structurales émises et des problèmes cristallochimiques soulevés.

CHAPITRE I

SYNTHÈSE DE QUELQUES NOUVEAUX COMPOSÉS PYROCHLORES

INTRODUCTION

La synthèse de matériaux à structure pyrochlore a beaucoup progressé ces dernières années, tant dans le domaine des composés stoechiométriques ($A_2B_2X_6X'$), que dans celui des matériaux déficitaires ($A_2B_2X_6$ et AB_2X_6).

Au laboratoire, nous nous intéressons essentiellement aux pyrochlores stoechiométriques sur lesquels nous avons effectué de nombreuses substitutions cationiques et anioniques. Nous avons notamment isolé :

- dans la famille des composés oxygénés et oxysulfurés : $Cd_2Nb_2O_6S$, $Cd_2Ta_2O_6S$, $CdZnNb_2O_6S$ et $Cd_2Sb_2O_7$;
- dans la famille des oxyfluorés : $Cd_2NbM^{IV}O_6F$ ($M^{IV} = Ti, Zr, Hf, Sn, Ge$) et $Cd_2B^VB^{III}O_5F_2$ ($B^V = Nb$ ou Ta ; $B^{III} = Al, Cr, Ga, Fe, Sc$) ;
- dans la famille des thiofluorés : $Cd_2M^{II}_2F_6S$ ($M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$).

Notre contribution à ces recherches a porté principalement sur des composés thiofluorés et oxygénés. Nous avons isolé des maté-

les anions X en site 48f (mm) x $1/8 \ 1/8$; $\bar{x}$ $7/8 \ 7/8$;
 $1/4-x \ 1/8 \ 1/8$; $3/4+x \ 7/8 \ 7/8$
 $1/8 \quad x \ 1/8$; $7/8 \quad \bar{x} \ 7/8$;
 $1/8 \ 1/4-x \ 1/8$; $7/8 \ 3/4+x \ 7/8$
 $1/8 \quad 1/8 \quad x$; $7/8 \quad 7/8 \quad \bar{x}$;
 $1/8 \ 1/8 \ 1/4-x$; $7/8 \ 7/8 \ 3/4+x$

les anions X' étant en site 8b ($\bar{4}3m$) $3/8 \ 3/8 \ 3/8$; $5/8 \ 5/8 \ 5/8$

On peut donc remarquer que les cations sont en position particulière, et que la structure est déterminée par le seul paramètre x des anions situés en position 48f.

Les distances et angles de liaisons dépendent de façon importante du paramètre de position $x(48f)$. Leurs variations avec ce paramètre ont été analysées par J. PANNETIER (Thèse, 1974).

1.2 Description de la structure en deux sous-réseaux

Deux modes de description sont généralement envisagés :

- l'une en fluorine déficitaire
- l'autre en deux sous-réseaux.

Nous ne développerons pas la première description valable surtout lorsque le cation B est volumineux (cas de $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ; des phénomènes ordre-désordre y apparaissent en haute température, correspondant au passage pyrochlore $\rightarrow$ fluorine déficitaire.

La description en deux sous-réseaux de J. PANNETIER et J. LUCAS (1970) part de l'importance du réseau d'octaèdres (B_2X_6) formant la charpente de la structure, déjà remarquée par F. JONA (1965) et A.W. SLEIGHT (1968). Deux sous-réseaux tridimensionnels sont imbriqués l'un dans l'autre :

- le sous-réseau (B_2X_6) (figure I-1a) : sa charpente est constituée de l'association d'octaèdres (BX_6) plus ou moins déformés (symétrie D_{3d}). La déformation de ces octaèdres est liée à la position des ions X, c'est-à-dire au paramètre de position $x(48f)$. Cet enchaînement d'octaèdres se rencontre aussi dans les pyrochlores AM_2F_6 isolés par D. BABEL (1967) ;

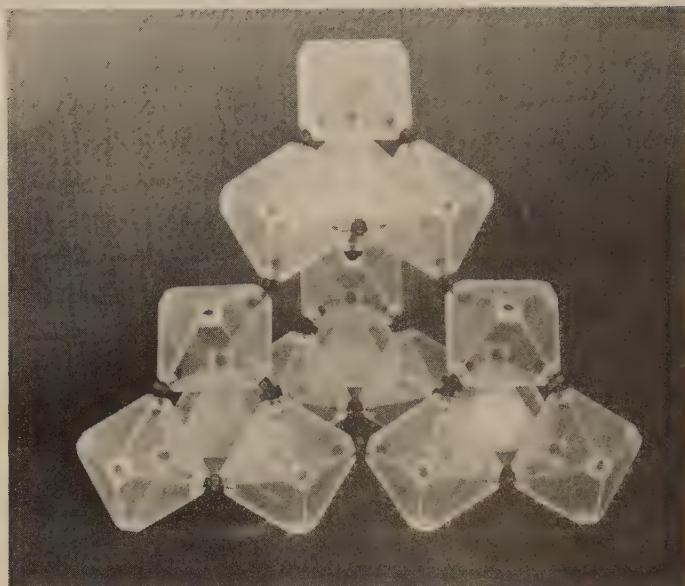


Figure I-1a

Association des octaèdres
 BX_6 formant le sous-réseau
 (B_2X_6)

- le sous-réseau (A_2X') (figure I-1b) du type anti- β -cristobalite. Il est constitué de tétraèdres (A_4X') liés par le sommet. Dans ces tétraèdres, le cation A occupe les sommets (site 16d), le centre étant occupé par l'anion X' (site 8b).

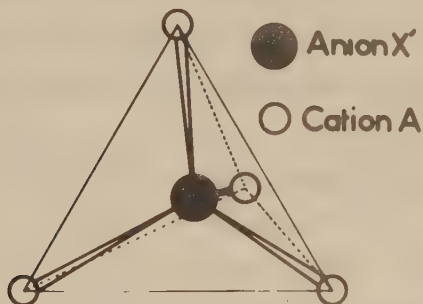


Figure I-1b

Le tétraèdre A_4X' du sous-réseau
 (A_2X') .

La coordinnence du cation A est représentée sur la figure I-1c. Il a deux proches voisins X' et six voisins plus éloignés X formant une bipyramide à base hexagonale gauche. La coordinnence de l'ion A est donc très liée au paramètre $x(48f)$ déterminant la position des six anions X .

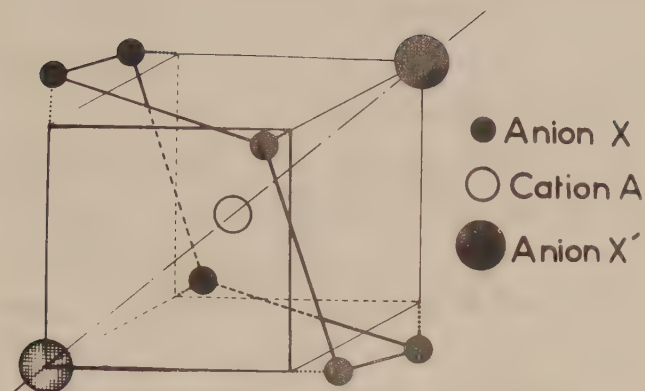


Figure I-1c

Le cation A a deux proches voisins X' et six voisins plus éloignés X formant un hexagone gauche.

L'interpénétration de ces deux réseaux constituant la structure pyrochlore "complète" est représentée sur la figure I-1d. L'indépendance relative des deux motifs a d'ailleurs été confirmée par le calcul de l'énergie électrostatique totale de la structure, l'énergie d'interaction des deux sous-réseaux ne représentant que 2 ou 3 % de l'énergie totale (J. PANNETIER, 1973).



Figure I-1d

Les deux sous-réseaux (A_2X') et (B_2X_6) de la structure pyrochlore. Les octaèdres BX_6 s'associent pour former la charpente (B_2X_6). Les tétraèdres noirs (A_4X') liés par les sommets forment le sous-réseau (A_2X')

II - COMPOSES $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ ET $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$

2.1 Rappels

La substitution de l'oxygène par le fluor dans les pyrochlores oxygénés du type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ est, en général, relativement facile, le domaine homogène de substitution $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ dépassant rarement la valeur $x = 2$. Il est possible ainsi de préparer des composés comme $\text{Cd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{F}_2$ ou la famille $\text{Cd}_2\text{B}^{\text{V}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_5\text{F}_2$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc} \dots$) (D. LAGUITTON, 1969 ; J. PANNETIER, 1970). Dans le domaine homogène de substitution, les anomalies structurales constatées sont dues à des phénomènes d'ordre entre les cations B ou à des modifications brutales du paramètre de position x des anions, plutôt qu'à une occupation privilégiée de certains sites du réseau par le fluor introduit lors de la substitution (J.Y. MOISAN, 1970 ; Y. CALAGE, 1971).

Sur les 56 anions de la maille, huit occupent une position particulière (8b) et sembleraient pouvoir être substitués préférentiellement. Rien ne permet d'affirmer que dans les phases de composition $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ le fluor occupe le site 8b. Le fait que l'on atteigne, lors de la substitution O/F, le stade $x = 2$ montre que la substitution affecte aussi bien le sous-réseau $(\text{A}_2\text{O})^{\text{q}+}$ que le sous-réseau $(\text{B}_2\text{O}_6)^{\text{q}-}$. Elle ne constitue donc pas une démonstration de l'existence de deux sous-réseaux indépendants. Le caractère spécifique du site 8b (taille importante, symétrie T_d parfaite) nous a conduit, en y plaçant un atome de soufre, à la préparation de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et de la famille $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{S}$ (J. PANNETIER, 1971, 1972).

L'idée de description de la structure en deux sous-réseaux a été émise par A.W. SLEIGHT (1968) lors de l'étude structurale des pyrochlores au mercure $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Hg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, ces trois composés étant les seuls synthétisés, jusqu'à présent, dans cette famille.

Nous présentons une nouvelle famille de chalcogéno-fluorures de mercure divalent et de métaux de transition $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni} \dots$ et Mg) dont l'existence est due au caractère

cristallochimique original et spécifique du réseau pyrochlore, et résulte de l'association des sous-réseaux $(\text{Hg}_2\text{X})^{2+}$ et $(\text{M}_2\text{F}_6)^{2-}$.

2.2 Conditions de synthèse

La synthèse est effectuée en phase solide, selon les réactions :



Des quantités calculées de produits de départ sont broyées en atmosphère rigoureusement sèche, puis introduites dans un tube d'or. Ce tube est scellé après avoir été refroidi à la température de l'azote liquide : cette précaution a pour effet d'éviter la volatilisation du fluorure de mercure au moment de la soudure. Ces tubes scellés sont portés à 450-500° C, pendant dix heures environ. Les matériaux obtenus se présentent sous forme de poudres stables à l'air, non hygroscopiques.

2.3 Résultats

Suite aux résultats obtenus au laboratoire par F. CHAMPLON (1974) synthétisant $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$, nous avons isolé deux familles de pyrochlores. Les thiofluorures $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ ont été obtenus pour $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ et Mg , les oxyfluorures $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$ lorsque le métal divalent est $\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ et Mg .

Alors que la préparation du thiofluorure $\text{Hg}_2\text{Mn}_2\text{F}_6\text{S}$ ne présente pas de difficultés particulières, nous n'avons jamais pu préparer $\text{Hg}_2\text{Mn}_2\text{F}_6\text{O}$ pur. La réaction $\text{HgF}_2 + \text{HgO} + 2 \text{MnF}_2$ étudiée dans diverses conditions conduit à la formation d'une phase pyrochlore de coloration rose, de paramètre $a \approx 10,38 \text{ \AA}$, mais celle-ci est toujours contaminée par du fluorure de manganèse qui n'a pas réagi.

Dans tous les autres cas, les réactions sont quantitatives, aucune trace de composés de départ n'est observée. Nous n'avons pu préparer, dans aucune des deux séries, les dérivés au fer divalent.

L'examen des produits, après la réaction du mélange $2 \text{HgF}_2 + \text{FeF}_2 + \text{HgO}$ ou HgS montre que le fer divalent a été oxydé par le mercure II au cours de la réaction.

Les matériaux préparés ont été caractérisés par leur diagramme de diffraction (cf. Chapitre II, Diffraction des rayons X) et leurs paramètres de maille ont été affinés en utilisant un programme de moindres carrés (J.Y. LE MAROUILLE, 1972). Ils appartiennent au type structural pyrochlore et cristallisent dans le système cubique groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, sauf $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}$. Dans le Tableau I-A, sont regroupés les paramètres de maille, ainsi que l'incertitude sur ces paramètres.

TABEAU I-A

Paramètres cristallins des composés

$\text{Hg}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{O}$.

Composés	Paramètres (Å)	Composés	Paramètres (Å)
$\text{Hg}_2\text{Zn}_2\text{F}_6\text{S}$	$10,7801 \pm 0,0026$	$\text{Hg}_2\text{Zn}_2\text{F}_6\text{O}$	$10,3330 \pm 0,0008$
$\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$	$10,7347 \pm 0,0013$	$\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}$	$a = 10,3583 \pm 0,0034$ $c = 10,4396 \pm 0,0059$
$\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$	$10,7075 \pm 0,0013$	$\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$	$10,3264 \pm 0,0010$
$\text{Hg}_2\text{Co}_2\text{F}_6\text{S}$	$10,8063 \pm 0,0005$	$\text{Hg}_2\text{Co}_2\text{F}_6\text{O}$	$10,4186 \pm 0,0011$
$\text{Hg}_2\text{Mn}_2\text{F}_6\text{S}$	$10,9549 \pm 0,0031$		
$\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{S}$	$10,6973 \pm 0,0014$	$\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$	$10,2774 \pm 0,0012$

L'examen du diffractogramme de poudre de $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}$ montre une grande analogie avec le pyrochlore cubique. Toutefois, le dédoublement de certaines raies nécessite une indexation dans le système quadratique. Cet abaissement de symétrie est vraisemblablement la conséquence d'un effet Jahn-Teller déjà observé dans $\text{Cd}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$; ce dernier présentait cependant une déformation rhomboédrique ($a = 10,713 \text{ Å}$; $\alpha = 90^\circ 39'$). Il est par contre curieux de constater

que $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$ présente une symétrie macroscopique cubique parfaite : l'étude structurale présentée au chapitre II confirme cette symétrie cubique du réseau. Il est probable qu'ici la déformation locale Jahn-Teller, au niveau des octaèdres, ne se répercute pas coopérativement à toute la structure.

Des essais de synthèse des thiofluorures ont été tentés en remplaçant le métal de transition divalent par le calcium et le cadmium. Dans le premier cas, nous observons un mélange de phases fluorine avec prédominance de CaF_2 . Dans le cas du cadmium, on obtient une phase unique ; le composé blanc obtenu s'indexe en cubique avec un paramètre de 5,37 Å. Compte tenu de ce paramètre cristallin, il est peu probable que ce composé soit un terme de la solution solide entre CdF_2 ($a = 5,39$ Å) et HgS ($a = 5,85$ Å). L'étude structurale de cette phase sera présentée au chapitre II.

L'obtention de monocristaux dans ces deux séries de pyrochlores semble assez difficile car la stabilité des composés en température est faible. L'analyse thermogravimétrique, sous atmosphère d'argon, de $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$ a montré un début de décomposition vers 250°C , avec départ de HgS et de HgF_2 .

III - PYROCHLORES OXYGENES AU BISMUTH TRIVALENT

3.1 Rappels bibliographiques

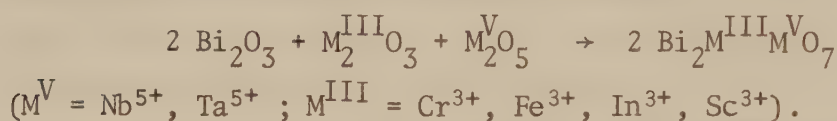
Si les pyrochlores au mercure divalent ont fait l'objet de peu de recherches, les composés contenant du bismuth trivalent ont été plus étudiés. R.J. BOUCHARD et J.L. GILLSON ont isolé, pour la première fois, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, en 1971, J.M. LONGO et Coll. $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,8}$, en 1972, et A.W. SLEIGHT $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, en 1974. La structure sur monocristal de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ a d'ailleurs été déterminée par F. ABRAHAM et Coll. (1975). Les propriétés diélectriques des oxydes $\text{Bi}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{Sc}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{V}}\text{O}_7$ ont été publiées, en 1973, par G.I. GOLOVSHCHIKOVA et Coll. Ils signalent des changements de phase pour ces deux composés associés à l'apparition de phases antiferroé-

lectriques "diffuses".

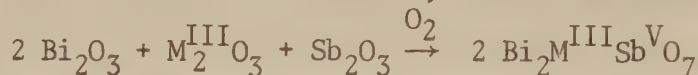
Compte tenu de l'intérêt que nous portions aux changements de phase polaires dans les pyrochlores, nous avons tenté d'étendre ce travail en synthétisant de nouveaux composés du type $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$ et en développant leur cristallogénèse. Ceci constitue l'objet de ce paragraphe, les études physiques étant reportées au second chapitre.

3.2 Conditions de synthèse

La synthèse des pyrochlores $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$ est effectuée en phase solide, suivant le schéma de réaction :



Dans le cas de l'antimoine, le mécanisme réactionnel est :



cette réaction s'effectuant sous atmosphère d'oxygène pour atteindre le degré 5 de l'antimoine.

Les quantités calculées de produits de départ sont broyées sous alcool, pastillées et portées lentement à la température de réaction (1000°C lorsque $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$; 950°C pour Sb^{5+}) pendant quelques heures. Deux ou trois cycles de chauffage avec broyages intermédiaires sont nécessaires pour obtenir une réaction complète, les pertes de poids éventuelles étant contrôlées entre chaque cycle. Après réaction, les échantillons de poudre obtenus se présentent sous forme de pastilles bien frittées.

3.3. Résultats

Des pyrochlores ont été isolés dans le groupe $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$ lorsque $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}$ et $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$. Les essais effectués avec Al^{3+} et Ga^{3+} ont échoué, soit du fait de la taille du cation ($r_{\text{Al}^{3+}}$ trop petit), soit du fait de la formation de GaNbO_4 très stable en température. Les composés ont été caractérisés par leur diagramme de poudre à l'aide d'une chambre de Guinier-Hagg. Ils

cristallisent tous dans le système cubique, groupe spatial Fd3m. Les paramètres de maille affinés par moindres carrés figurent dans le Tableau I-B.

TABLEAU I-B

Paramètres cristallins de $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$

Composés	Paramètres (Å)	Composés	Paramètres (Å)
$\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$	10,4318 (13)	$\text{Bi}_2\text{ScTaO}_7$	10,676 (3)
$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$	10,511 (3)	$\text{Bi}_2\text{InTaO}_7$	10,709 (3)
$\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$	10,680 (2)	$\text{Bi}_2\text{CrSbO}_7$	10,340 (2)
$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	10,751 (3)	$\text{Bi}_2\text{FeSbO}_7$	10,4280 (11)
$\text{Bi}_2\text{CrTaO}_7$	10,3970 (35)	$\text{Bi}_2\text{ScSbO}_7$	10,609 (3)
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	10,502 (2)	$\text{Bi}_2\text{InSbO}_7$	10,6551 (22)

On remarque en particulier les valeurs très voisines des paramètres des composés au niobium et au tantale, ce résultat classique dans la famille pyrochlore provient de la similitude des rayons ioniques de ces deux cations. Les valeurs des paramètres sont aussi en accord avec ceux obtenus par G.I. GOLOVSHCHIKOVA dans le cas de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ ($a = 10,523$ Å) et $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$ ($a = 10,74$ Å). Elle avait aussi préparé deux autres composés $\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}^{2+}\text{Nb}_{4/3}^{5+}\text{O}_7$ ($a = 10,602$ Å) et $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}^{2+}\text{Nb}_{4/3}^{5+}\text{O}_7$ le paramètre de ce dernier n'étant pas déterminé par suite de la présence d'une phase supplémentaire.

La figure I-2 représente les variations du paramètre avec le rayon moyen du cation situé en site 16c (rayon calculé à partir des tables de R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, 1969). Nous y avons aussi fait figurer les paramètres de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. On observe une croissance monotone du paramètre avec la taille du cation en site 16c. Sur cette figure, nous avons aussi situé le composé $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Ce composé étudié par R.S. ROTH (1956) et B. WANKLYN (1972) présente une maille cubique face centrée avec un paramètre $a = 21,360$ Å ;

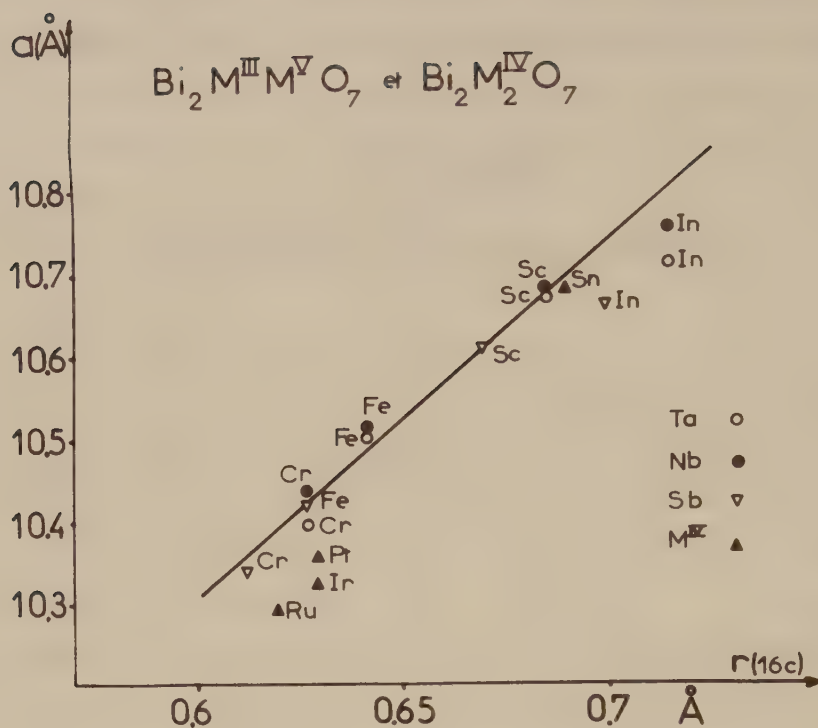


Figure I-2

Evolution des paramètres de maille des pyrochlores $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{M}_2^{\text{IV}}\text{O}_7$ avec le rayon moyen du cation situé en site (16c)

nous l'avons cependant positionné pour comparaison en divisant son paramètre par deux.

Récemment, N. RAMADASS (1975) annonce l'existence d'une phase BiVO_{3+x} pyrochlore déficitaire ($0,15 < x < 0,5$) ; le composé $\text{BiVO}_{3,2}$, par exemple, est indexé avec un paramètre $a = 10,99 \text{ Å}$, certaines raies intenses du spectre ne pouvant pas être attribuées. Compte tenu des rayons ioniques du vanadium III ($r = 0,64 \text{ Å}$) et du vanadium IV ($r = 0,59 \text{ Å}$) donnés par les Tables de R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, et des variations du paramètre avec la taille du cation que nous avons trouvées (figure I-2), ce paramètre semble beaucoup trop grand. Il est donc vraisemblable que les phases BiVO_{3+x} ne cristallisent pas dans la structure pyrochlore.

3.4 Cristallogénèse

Diverses méthodes sont employées pour faire cristalliser des pyrochlores au bismuth trivalent :

- B. WANKLYN (1972) utilise des flux de PbF_2 et de KF pour obtenir des cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$;
- F. ABRAHAM (1975) fait pousser des cristaux de $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ par action de Bi_2O_3 sur RuO_2 à 1000°C , pendant six jours ;
- G.I. GOLOVSHCHIKOVA (1973) prépare $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ à partir d'un flux de Bi_2O_3 .

Nous avons développé cette dernière méthode qui semble donner des cristaux de plus grande taille.

3.4.1 Obtention des monocristaux

Le bain employé contient 70 % en mole de Bi_2O_3 , 15 % en mole de M_2O_3 et 15 % en mole de $\text{M}'_2\text{O}_5$. Le mélange finement broyé est contenu dans un creuset de platine fermé de 5 cm de diamètre et 3 cm de hauteur. Celui-ci est chauffé à 1300°C , pendant dix heures, dans un four horizontal à trois enroulements, réglé à $0,5^\circ \text{C}$ près (1 degré de gradient de température sur une longueur de 50 cm) (THYRITRON 103 L.P.A.). On effectue ensuite un refroidissement lent (3 à 5 degrés par heure) jusqu'à 1100°C , puis plus rapide (10 degrés/heure) jusqu'à 900°C . L'alimentation du four est alors coupée et la sortie du creuset s'effectue lorsque sa température atteint 200 à 300°C . Les cristaux obtenus sont séparés du flux par lavage à l'acide nitrique.

3.4.2 Résultats

Nous nous sommes intéressés essentiellement à la croissance de monocristaux de la famille $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{NbO}_7$ du fait de leurs propriétés diélectriques.

Les cristaux de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$, $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$, $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$ et $\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$ ont été obtenus. Ils cristallisent sous forme d'octaèdres ou de plaquettes dont l'orientation cristallographique est montrée sur la figure I-3.

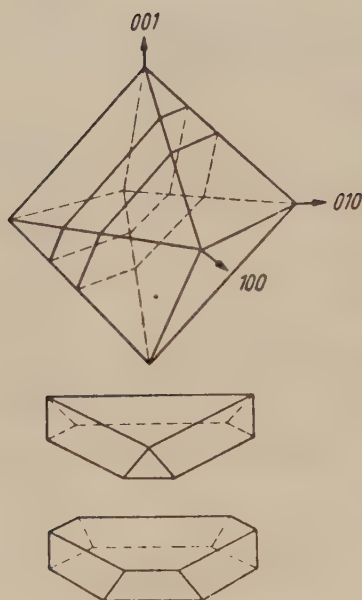


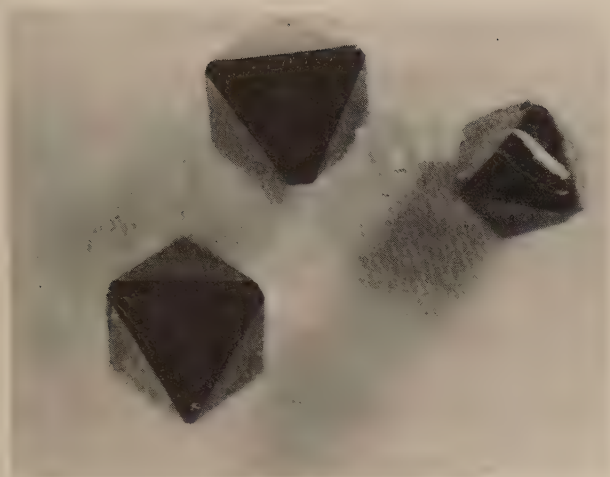
Figure I-3

Forme et morphologie des cristaux

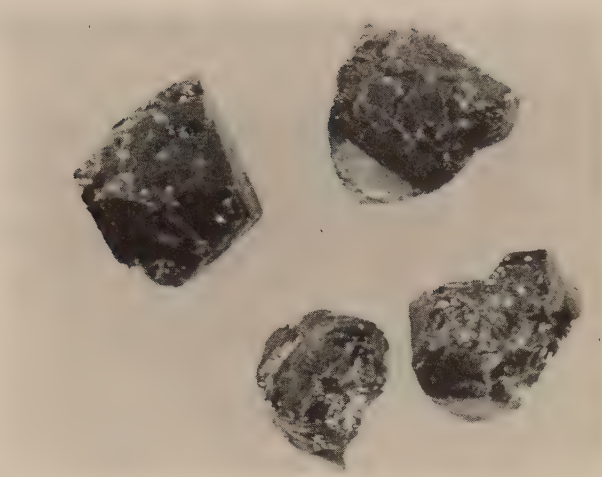
Les caractéristiques principales de ces cristaux sont données sur le Tableau I-C, quelques spécimens sont aussi présentés (Photos I-4). Leurs paramètres de maille sont en bon accord avec ceux des poudres correspondantes présentées précédemment.

TABLEAU I-C

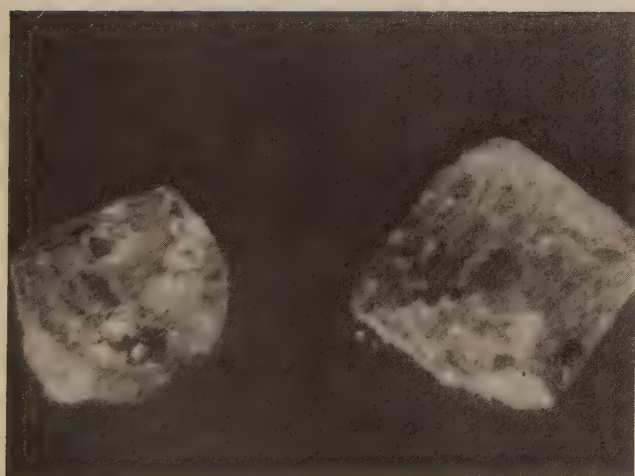
Composés	Couleurs	Géométrie	Taille maximum
$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$	brun-noir rouge en faible épaisseur	octaèdres plaquettes	5 mm 8 mm
$\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$	gris-noir	octaèdres	2 mm
$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	jaune clair	octaèdres plaquettes	3 mm 5 mm
$\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$	jaune clair	octaèdres	2 mm



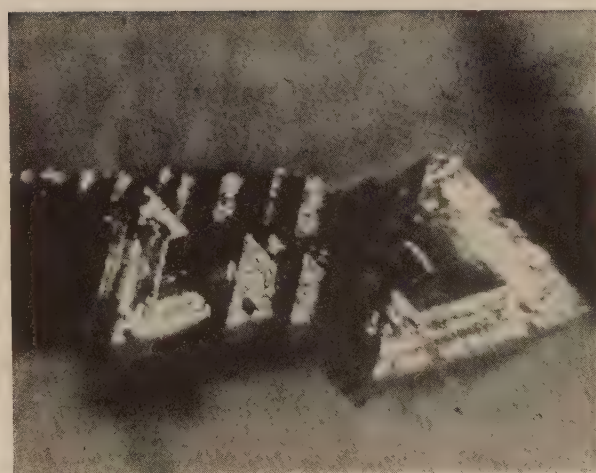
$\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$



$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$



$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$



$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Figure I-4
Cristaux de pyrochlore

IV - PYROCHLORES AU CADMIUM : $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

Le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ est le composé le plus étudié dans cette famille. Ceci est essentiellement dû à la découverte de la ferroélectricité dans ce matériau. W.R. COOK et H. JAFFE (1952, 1953), G. SHIRANE et R. PEPINSKY (1953) et J.K. HULM (1953) ont découvert, en effet, deux transitions de phase en basse température. Quelques essais de cristallogénèse ont été tentés ; nous allons les rappeler et décrire nos propres tentatives de cristallisation de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et d'un autre pyrochlore isolé au laboratoire : $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$.

4.1 Cristallisation du pyroniobiate de cadmium

4.1.1 Rappels bibliographiques

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ cristallise dans le système cubique, groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, avec un paramètre de maille de 10,370 Å. Son point de fusion est approximativement 1450° C, mais dès 1200° C une forte évaporation de CdO se produit. Trois méthodes de cristallisation peuvent donc être employées :

- a) A température élevée, il est nécessaire d'opérer en excès de CdO. F. JONA (1955) a pu obtenir des cristaux en chauffant, dans un creuset de platine scellé, un mélange $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -CdO. Le mélange porté à 1470° C est refroidi à 1420° C en une heure, puis sorti rapidement du four. Cette technique est très difficile d'emploi, l'extraction de la masse solidifiée hors du creuset de platine étant impossible sans abîmer ce dernier.
- b) La méthode précédente a été abandonnée par la suite, les flux donnant de meilleurs résultats, et la température de réaction étant nettement abaissée. Nous allons les inventorier ;

- KF et NaF (F. JONA, 1955) : ces flux ont été employés dans des rapports molaires variant entre 10 et 3 pour 1 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Le mélange est chauffé à 1050° C pendant une heure, et refroidi à 700° C à la vitesse de 10°/heure. Des plaquettes jaunes claires sont obtenues (jusqu'à 6 mm²), mais l'analyse chimique et l'augmentation

du paramètre de maille ($a = 10,386 \text{ \AA}$) révèlent la présence de fortes quantités de sodium et potassium.

- CdF_2 (M. KESTIGIAN, 1963) : la composition du bain varie de 3 à 20 moles de CdF_2 pour 1 mole de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Les meilleurs résultats correspondent à la composition 5 CdF_2 /1 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Le mélange est chauffé pendant quatre heures à 1225°C , dans un creuset de platine scellé, et refroidi à la vitesse de $2^\circ/\text{heure}$, jusqu'à 700°C . Les plaquettes préparées peuvent atteindre 1 cm^2 de surface et 1 mm d'épaisseur. Le paramètre de maille du cristal obtenu est le même que celui de la poudre ($a = 10,370 \text{ \AA}$).

- Le borate de Cadmium $\text{Cd}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (V.A. ISUPOV, 1974), dans un rapport 2 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ /3 $\text{Cd}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Le bain est placé dans un creuset de platine fermé, chauffé à 1250°C pendant cinq heures, et refroidi à 800°C à raison de 4 à $5^\circ/\text{heure}$. Des plaquettes de 6 à 7 mm^2 sont obtenues par cette méthode.

c) Par tirage, A. DE BRETTEVILLE et Coll. (1957) obtiennent des cristaux de 5 cm de longueur et 1 cm de diamètre. Les échantillons ont un paramètre de maille de $10,372 \text{ \AA}$. Ils n'ont fait l'objet d'aucune étude structurale par la suite.

4.1.2 Comparaisons et critiques de ces méthodes

Dans le but de préparer des monocristaux de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ utilisables en diffraction des rayons X ou en mesures diélectriques, nous avons repris toutes les méthodes de cristallisation par flux en essayant de les améliorer. Il nous est donc possible de les comparer et de décrire les résultats trouvés.

- Nous avons fait peu d'essais à partir des flux de KF et NaF, la pureté chimique des cristaux formés étant très insuffisante. L'avantage principal du fluorure de potassium est sa bonne solubilité dans l'eau, ce qui facilite considérablement la récupération des plaquettes.

- Nous avons plus développé la cristallisation à partir de flux de CdF_2 . Par la méthode de M. KESTIGIAN, on obtient des cristaux jaunes clairs, plans, de quelques millimètres de dimensions, ainsi que des petits octaèdres pouvant s'empiler les uns sur les autres (Photo I-4).

Cette méthode nous semble la meilleure pour l'obtention de petits cristaux très purs et possédant un faible taux de macles.

- T. MATSUOKA et Coll. (1972) ont préparé des monocristaux de Cd_2TiWO_7 à l'aide de flux de composition molaire $1 \text{ Cd}_2\text{TiWO}_7 / 3 \text{ CdF}_2$. Le mélange placé dans un creuset de platine est chauffé à 1270°C pendant une heure, puis refroidi à raison de 10°C/heure , jusqu'à 900°C . Nous avons aussi obtenu de bons résultats avec cette méthode appliquée à $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$; la vitesse de refroidissement plus rapide diminue considérablement l'évaporation du mélange sans diminuer la qualité des cristaux. Cette forte évaporation des mélanges est souvent accompagnée de l'apparition de plaquettes ou d'aiguilles transparentes de columbite CdNb_2O_6 .

- Des essais de flux mixte KF-CdF_2 ont aussi été tentés. Le système KF-CdF_2 étudié par J.C. COUSSEINS (1966) présente deux eutectiques fondant à 855°C (25,5 % de KF) et 694°C (82 % de KF). Les manipulations utilisant ces eutectiques comme flux n'ont cependant pas amené d'améliorations notables.

- Pour augmenter la taille et le nombre des cristaux, la méthode de V.A. ISUPOV semble préférable. Le borate de cadmium $\text{Cd}_3\text{B}_2\text{O}_6$ fond à 1020°C , sa préparation à partir de CdO et B_2O_3 nécessite plusieurs cycles de broyages et chauffages. De nombreuses plaquettes jaunes foncées cristallisent par cette méthode, les cristaux les plus grands ayant des dimensions de 8 mm environ. Des macles sont cependant trouvées sur les cristaux les plus gros.

4.2 Le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

4.2.1 Synthèse : rappels

Ce composé pyrochlore synthétisé par J. PANNETIER et J. LUCAS (1970) s'obtient à partir de CdS et CdNb_2O_6 . Ce mélange soigneusement broyé est scellé en tube de platine sous atmosphère d'argon, lui-même contenu dans une ampoule de silice scellée. L'ensemble est porté à 1050°C , pendant 48 heures. Il est indispensable

d'opérer dans une enceinte de température homogène : la présence d'un gradient amène un transport de CdS d'une extrémité à l'autre. Le composé obtenu est une poudre blanche, microcristalline, stable à l'air à la température ambiante. Sous courant gazeux, la décomposition commence vers 900° C, avec distillation de CdS. Sous vide primaire, elle débute vers 400° C et s'accompagne d'une distillation de CdS, de cadmium et d'un départ d'oxygène.

Le diagramme de diffraction de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ est indexé dans le système cubique simple, avec un paramètre de maille $a = 10,674 \pm 0,002 \text{ \AA}$. L'existence de phases ferroélectriques au-dessus de la température ambiante, que nous présenterons au chapitre II, nous a amené à tenter la cristallogénèse de ce pyrochlore.

4.2.2 Le "délicat" problème de la cristallogénèse

L'instabilité de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ à haute température et sa décomposition en CdNb_2O_6 et CdS ont constitué un problème majeur, empêchant l'obtention de monocristaux. Diverses méthodes ont pourtant été employées :

- Les méthodes de flux dans KF, NaF, CdF_2 , $\text{Cd}_3\text{B}_2\text{O}_6$, précédemment décrites pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, ont été essayées. Des essais en tubes de platine ou creusets scellés ont conduit à la décomposition déjà signalée. Les cristaux transparents de CdNb_2O_6 obtenus sont facilement identifiables du fait de l'extinction à 90° sous microscope polarisant. Des essais en présence d'un excès de CdS se sont soldés par le même résultat. L'emploi de creusets fermés, mais non scellés, conduit également à la formation de cristaux de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.
- Les essais de fusion en tube scellé ont toujours conduit à la décomposition du pyrochlore. Des manipulations sous pression (1250° C, 500 Bars) ont été réalisées au Groupe de Cristallogénèse du C.N.E.T. LANNION, des échantillons très frittés sont obtenus, des amorces de cristallisation du sulfure de cadmium apparaissent en surface.
- F. EMMENEGER (1968) a fait cristalliser, par transport chimique, les oxydes columbite MeNb_2O_6 (Me = Co, Ni, Ca, Fe, Mn, Mg, Zn), l'agent de transport étant le chlore et l'acide chlorhydrique. Il signale cependant n'avoir jamais pu transporter ni CdNb_2O_6 , ni $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. exceptions donc dans la série.

Les études physiques que nous allons maintenant présenter ont été généralement menées sur des matériaux pyrochlores à l'état pulvérulent. L'absence de monocristaux de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ nous a d'ailleurs gêné dans l'étude de ses propriétés physiques et structurales.

CHAPITRE II

ETUDES PHYSIQUES DES PYROCHLORES $A_2B_2X_6X'$

De nombreux matériaux à structure pyrochlore ont été synthétisés particulièrement durant ces cinq dernières années. Leurs propriétés physiques ont cependant été beaucoup moins examinées que celles de matériaux d'autres structures minérales (perovskite par exemple). Le tableau B (cf. Bibliographie) regroupe des matériaux pyrochlores dans lesquels des transitions de phase, accompagnées d'anomalies diélectriques, ont été signalées. C'est un bon exemple de ce qui a été entrepris sur cette structure : quelques phénomènes sont observés, mais ils sont difficilement interprétables et reliables entre eux.

L'objet principal de ce second chapitre réside dans la description des techniques physiques que nous avons employées et appliquées aux matériaux pyrochlores. Nous avons porté notre effort essentiellement sur les composés $A_2B_2X_6X'$ synthétisés au laboratoire, cherchant à déterminer d'abord leurs propriétés diélectriques (ferroélectricité, antiferroélectricité, relaxation, etc...) et à caracté-

riser leur structure au moyen des rayons X lorsque cela s'avérerait possible. A ces deux modes d'investigation, sont venues s'ajouter d'autres méthodes (dilatométrie, analyse thermique différentielle, génération de second harmonique, mesures optiques) qui permettent d'accumuler les informations sur ces matériaux.

Nous rappellerons d'abord brièvement les travaux entrepris sur le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, le seul bien étudié dans la famille pyrochlore. Nous décrirons ensuite, pour chaque technique employée, l'appareillage que nous avons utilisé et les résultats "bruts" obtenus. Ceux-ci seront commentés et, si possible, interprétés au cours du dernier chapitre.

I - LE PYRONIOBATE DE CADMIUM : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

1.1 Propriétés diélectriques et ferroélectriques

1.1.1 Propriétés diélectriques

Le pyroniobate de cadmium $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ a fait l'objet de plusieurs études à la suite de la découverte de propriétés ferroélectriques (W.R. COOK, 1952 ; E. WAINER, 1952 ; J.K. HULM et G. SHIRANE, 1953). Les variations de la constante diélectrique ϵ d'échantillons

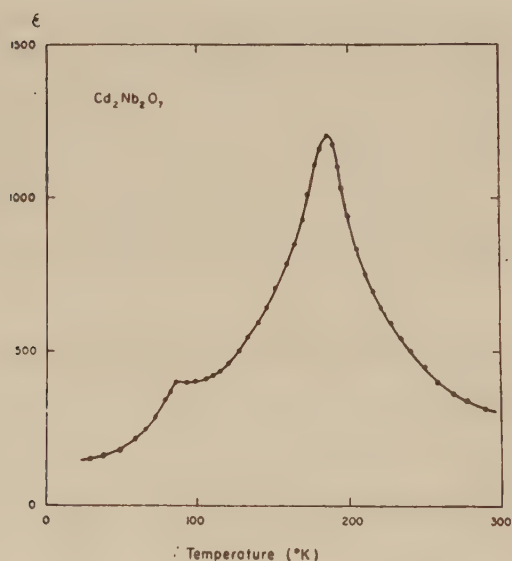


Figure II-1

Variation de la constante diélectrique avec la température du composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. On observe deux transitions de phase à 185° K (-88° C) et 85° K (-188° C).

frittés en fonction de la température montrent la présence de deux transitions de phase (figure II-1) à -88°C et -188°C . La loi de Curie $\epsilon = \frac{C}{T - T_0}$ est bien suivie au-dessus de -88°C , mais les divers auteurs sont en désaccord sur les valeurs de la constante de Curie C (variant de 4 à $10 \cdot 10^4$ $^{\circ}\text{K}$) et de la température de Curie T_0 (145 à 177°K).

L'étude sur monocristal a été réalisée par G.I. GOLOVSHCHIKOVA (1971) et V.A. ISUPOV (1974) à partir de cristaux obtenus dans un flux de borate de cadmium. Les variations de la permittivité diélectrique ϵ et de l'angle de perte $\text{tg}\delta$ avec la température ont été mesurées selon les axes (110), (111) et (100) (figure II-2).

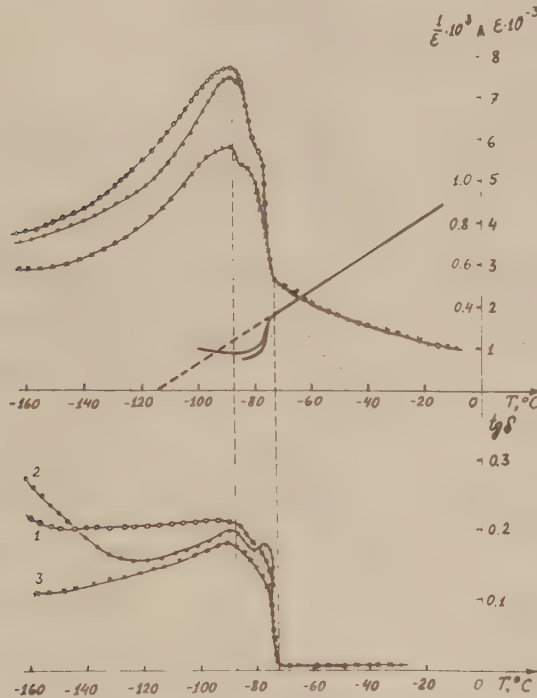


Figure II-2

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: variation de ϵ , $\frac{1}{\epsilon}$ et $\text{tg}\delta$ avec la température, selon les trois directions cristallographiques :
1. (100) ; 2. (111) ; 3. (110)

Leurs allures au voisinage de -80°C sont assez complexes, la loi de Curie est cependant suivie pour des $T > -73^{\circ}\text{C}$ avec $C = 10^5$ $^{\circ}\text{K}$, et $T_0 = 163^{\circ}\text{K}$. La pente de la courbe $\frac{1}{\epsilon} = f(T)$ augmente lorsqu'on refroidit le cristal en-dessous de -73°C , contrairement à ce que l'on observe pour les autres ferroélectriques connus; un palier dans cette courbe est visible, à -83°C . Les pertes diélectriques augmentent aussi fortement en-dessous de cette température, jusqu'à -88°C où est observé un maximum de ϵ et $\text{tg}\delta$ déjà signalé sur poudre. Les

auteurs concluent à l'existence de deux transitions de phase à -88°C et -73°C .

1.1.2 Ferroélectricité

L'existence de propriétés ferroélectriques aux basses températures a été révélée par l'observation de cycles d'hystérésis jusqu'à 4°K . La forme des courbes de polarisation en fonction du champ électrique a été bien examinée par V.A. ISUPOV et Coll. (1958, 1971, 1974). Sous champ faible (25 KV/cm), une première saturation des cycles d'hystérésis est observée (figure II-3). Une seconde saturation apparaît lorsqu'on applique des champs très élevés (40 KV/cm), et il y a formation de cycles d'hystérésis "triple". L'apparition de la polarisation spontanée dans un cristal (selon l'axe 111) est signalée à une température de -73°C , et sa valeur augmente plus rapidement en-dessous de -88°C . Une valeur de polarisation spontanée de $10\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ est donnée par divers auteurs (F. JONA, 1955 ; V.A. ISUPOV, 1958), mais cette valeur ne peut être considérée comme définitive du fait des problèmes de saturation de cycles d'hystérésis.

L'investigation de la structure en domaine, sous microscope polarisant, montre l'apparition de domaines ferroélectriques à -73°C . Le changement de leurs formes et de leurs configurations à -88°C permet donc à V.A. ISUPOV de confirmer les deux transitions de phase à -88°C et -73°C . La polarisation spontanée de la phase originale serait dirigée selon l'axe (110), celle de la phase induite selon l'axe (111).

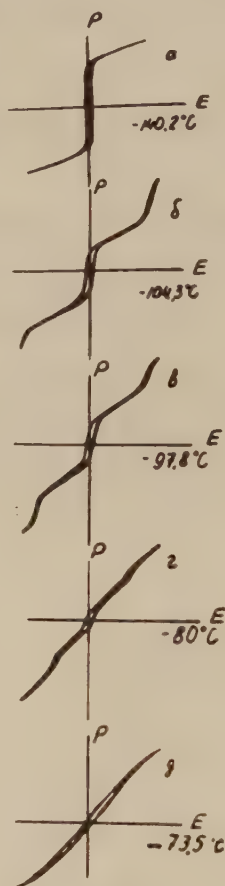


Figure II-3

Cycles d'hystérésis d'un cristal de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ à diverses températures. Le champ électrique de 40 KV/cm est appliqué selon la direction (111).

1.2 Etude calorimétrique

La seule étude calorimétrique réalisée sur les pyrochlores ferroélectriques est due à H.R. DANNER et R. PEPINSKY (1955). L'anomalie de chaleur spécifique dans la région de la température de Curie a été examinée, la chaleur de transition est de 18 ± 2 cal/mole et l'entropie de $0,09 \pm 0,01$ cal/° K-mole. L'application de l'équation de JAYNES (1953) : $P_S^2 = 2 C \Delta S$, où P_S est la polarisation spontanée C la constante de Curie et ΔS la variation d'entropie, conduit à une valeur de P_S de $7,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, en bon accord avec les valeurs obtenues par les méthodes électriques.

1.3 Etude cristallographique

L'étude cristallographique du pyroniobate de cadmium a fait l'objet de deux articles (F. JONA, 1955 ; D.G. DEMUROV, 1971).

F. JONA a fait une détermination structurale approchée de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ à température ambiante. Il trouve d'ailleurs un paramètre de position anionique $x = 0,305$ mais ne précise pas son choix d'origine. Nous reviendrons sur ce fait lors de l'étude structurale de ce composé.

L'étude cristallographique de la phase ferroélectrique comprise entre -188°C et -88°C a aussi été entreprise. A -140°C , le diagramme de diffraction des rayons X ne révèle aucune distorsion de la phase cubique. Sur monocristal, un très léger dédoublement des raies 12.4.4 et 993 apparaît à -150°C ; F. JONA et Coll. l'attribuent à une déformation quadratique ($a = 10,364 \text{ \AA}$; $\frac{c}{a} \approx 1,0005$), une distorsion orthorhombique ne pouvant être exclue. Des changements d'intensités sont apparents dans les réflexions de type $(2n+1, 2n+1, 2m+1)$ liés vraisemblablement à un déplacement des atomes de cadmium.

D.G. DEMUROV et Yu.N. VENEVTSEV (1971) se sont intéressés à la structure de la phase basse température ($T < -188^\circ \text{C}$). Des diffractogrammes d'échantillons de poudre ont été enregistrés à partir de 10°K . A cette température, ils notent un élargissement de la raie 622, mais trop faible pour pouvoir déterminer la nature de la distorsion. Des investigations sur monocristal faites par ces auteurs

n'ont pas permis de préciser le résultat précédent. Les variations du paramètre de maille avec la température (figure II-4) ne présentent pas non plus de changements appréciables lors du passage des transitions.

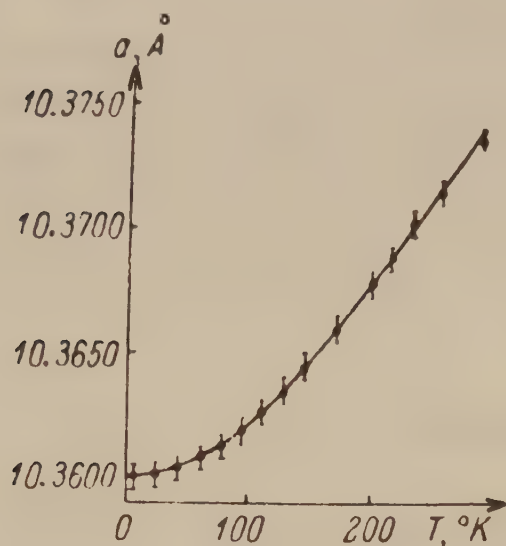


Figure II-4

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: variation du paramètre de maille avec la température

1.4 Autres études

Peu d'autres méthodes ont été utilisées pour étudier $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Signalons des mesures de constantes élastiques et piezo-électriques par V.A. ISUPOV et Coll. (1963). Deux travaux de spectrophotométrie infrarouge traitent également de ce pyrochlore (C. ROCCHICCIOLI-DELTCHIEFF, 1974 ; Yu.P. POPLAVKOV, 1974). Le nombre de bandes d'absorption observables y est discuté à partir de la théorie des groupes, et les diverses vibrations y sont attribuées.

1.5 Substitutions sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Suite à la découverte de phases ferroélectriques dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, plusieurs équipes de recherche ont étudié les substitutions envisageables pour élever les températures de transition et faire apparaître des phases polaires à température ambiante. F. JONA et Coll. (1955) ont substitué le calcium et le plomb au cadmium et le

niobium au tantale. Dans tous les cas, ils notent un abaissement des températures de transition. J.K. HULM (1953) avait d'ailleurs constaté la présence d'un maximum de ϵ' à 15° K pour $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, ce composé ne présentant pas de cycles d'hystérésis. V.A. ISUPOV et son équipe (1958) ont tenté d'autres substitutions : le remplacement du cadmium par Mg^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Na^+ , $(\text{Na}_{0,5}, \text{Bi}_{0,5})^{2+}$ et du niobium par V^{5+} et Ti^{4+} conduit à des résultats aussi catastrophiques. Le remplacement de Cd^{2+} par Mg^{2+} ou Na^+ conduit de plus à un dédoublement du maximum de ϵ' avec apparition d'une phase supplémentaire. L'ensemble des résultats a été confirmé récemment par G. JEANNE et Coll. (1975), les solutions solides $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Bi}_3\text{NbO}_7\text{-''Zn}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{'}$, $\text{Cd}_2(\text{Nb}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{O}_7$ et $\text{Bi}_x\text{Cd}_{2-x}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ étant aussi étudiées par ces auteurs.

A.W. SLEIGHT (1974) enfin s'est intéressé aux systèmes $\text{Cd}_{2-x}\text{A}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x < 0,5$) et $\text{Cd}_{2-x}\text{A}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$, où $\text{A} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; toutes ces phases sont préparées sous pression. Des distorsions de maille rhomboédrique et triclinique sont mises en évidence, mais les phases correspondantes ne sont pas ferroélectriques.

II - ETUDE DIELECTRIQUE, FERROELECTRICITE, ANTIFERROELECTRICITE

Les résultats précédemment décrits montrent la difficulté d'interpréter les propriétés ferroélectriques du pyroniobate de cadmium (comportement "anormal" au point de Curie, distorsion cristallographique difficilement observable, décroissance des températures de transition avec les substitutions). Nous avons repris ce problème en examinant :

- d'une part l'influence des substitutions anioniques et cationiques sur les propriétés diélectriques de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$,
- d'autre part le comportement électrique d'autres pyrochlores oxygénés.

Avant de présenter nos résultats, nous décrirons les appareillages employés de façon classique ou adaptés à nos matériaux.

2.1 Appareillages pour études diélectriques *

* Nous tenons à remercier MM. A. LE TRAON, M. DE BURGAT et M. LOUBARD du Laboratoire de Ferroélectricité de l'Université de RENNES qui nous ont conseillés dans la réalisation de ces appareillages.

L'étude des composés ferroélectriques ou à forte constante diélectrique nécessite généralement l'utilisation :

- d'un pont de mesure de capacité du diélectrique. Nous avons employé un pont GENERAL RADIO GR 716, du type SCHERING, équipé d'un détecteur de zéro et travaillant dans la gamme de fréquence 0,1 KHz à 100 KHz. Cet appareil permet d'atteindre la constante diélectrique ϵ' et l'angle de perte $\tan \delta$ du matériau moyennant quelques corrections classiques (déduction de capacité et de résistance du cable, de la cellule, etc...). Ce pont est couramment utilisé pour des mesures en fonction de la fréquence et de la température, la capacité de l'échantillon étant connue à 10^{-1} pFd près. Son utilisation dans l'analyse des mécanismes de relaxation est aussi très répandue.
- d'un montage d'observation de cycles d'hystérésis. Le schéma de montage le plus couramment employé est celui de C.B. SAWYER et C.H. TOWER (1930). Le champ électrique (à la fréquence de 50 Hz) appliqué à l'échantillon est aussi envoyé sur les plaques horizontales d'un oscilloscope au moyen d'un diviseur de tension. Une tension proportionnelle à la polarisation, recueillie par un condensateur en série avec le diélectrique, est appliquée aux plaques verticales. La courbe de polarisation en fonction du champ peut d'ailleurs être corrigée des pertes diélectriques. Dans ce dernier cas cependant, le critère d'existence de cycles d'hystérésis ferroélectriques doit être manié avec prudence.
- d'une cellule porte-échantillon pouvant être employée dans une gamme de température assez large. Des modèles sont commercialisés, mais l'adaptation à chaque problème particulier est en général difficile, chaque laboratoire préférant souvent concevoir sa propre cellule de mesures. Nous allons donc décrire celle que nous avons

utilisée pour nos travaux.

2.1.1 Cellule porte-échantillon

L'appareillage que nous avons conçu devait pouvoir répondre à différents critères :

- son utilisation dans une gamme de température assez étendue, du fait des déplacements rapides des températures de transition lors des substitutions pratiquées. La gamme de température de -190°C à $+450^{\circ}\text{C}$ s'avérant nécessaire, notre cellule devait être utilisable en atmosphère sèche ou sous vide, afin d'éviter le givrage qui perturbe les mesures au voisinage de 0°C ;
- l'emploi d'électrodes d'au moins 1 cm de diamètre : les échantillons des matériaux étudiés se présentent généralement sous forme de pastilles de 1 cm de diamètre. Des études ont aussi été entreprises sur des cristaux, mais leurs dimensions devaient être assez grandes (plaquettes de 5 mm de côté) ;
- enfin, une condition supplémentaire était imposée par l'usage de ce porte-échantillon en double emploi : mesures de permittivité (une électrode à la masse) et observation de cycles d'hystérésis (pas d'électrode à la masse).

La cellule, entièrement réalisée au laboratoire par J. HAMELIN est représentée sur la figure II-5. Elle se compose de deux demi-cylindres de stéatite (1 et 2) centrés l'un par rapport à l'autre à l'aide de deux bagues en acier inoxydable (3 et 4). L'échantillon est inséré entre deux électrodes cylindriques (5 et 6) constituant les plateaux d'un condensateur plan. Le plateau inférieur est solidaire de l'ensemble alors que le plateau supérieur peut se translater verticalement. Les deux électrodes, ainsi que leurs connexions, sont isolées de la masse au moyen de perles de silice et de gaines en alumine. Un bon contact électrique entre les plateaux est assuré par le poids de l'ensemble supérieur. De plus, les échantillons sont, soit métallisés, soit recouverts de feuilles d'or ou de platine afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes. Le caractère massif de l'ensemble lui assure une bonne homogénéité

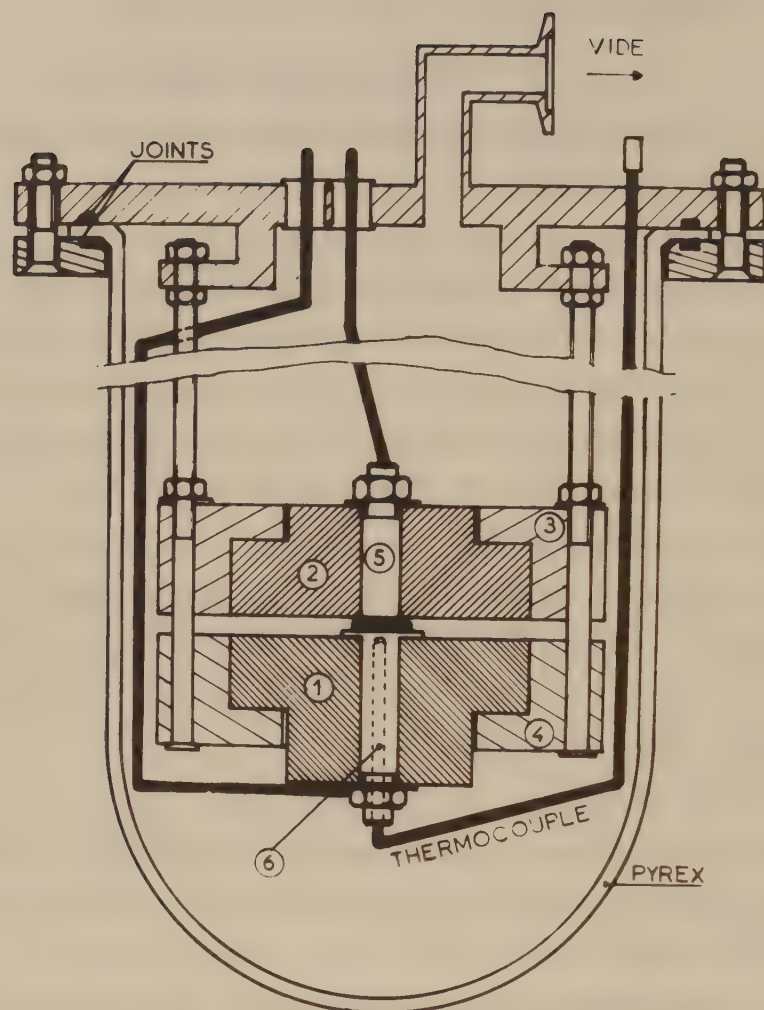


Figure II-5

Schéma de la cellule porte-échantillon

de température. La température de l'échantillon est déterminée à l'aide d'un thermocouple Chromel-Alumel situé dans l'électrode inférieure, très près de l'échantillon. Ce thermocouple est isolé de l'électrode à l'aide d'une gaine en alumine et de perles de silice.

L'ensemble du montage est placé dans un cylindre de pyrex fermé à sa partie inférieure, l'étanchéité à la partie supérieure étant assurée par deux joints toriques en caoutchouc. Un robinet à trois voies permet d'opérer sous vide ou en atmosphère contrôlée. Pour les mesures en "haute" température ($T < 450^{\circ} \text{C}$), un four réglé est utilisé. Pour des mesures en basse température, la cellule est

plongée dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Des essais réalisés en refroidissant et en réchauffant montrent que cette dernière condition est préférable, en effet, elle évite les forts gradients de température, à condition d'attendre assez longtemps afin d'obtenir l'équilibre thermique. Après avoir immergé complètement la cellule dans l'azote liquide et attendu cet équilibre, il suffit de baisser progressivement le niveau de l'azote liquide pour avoir un échauffement progressif de l'échantillon. Des élévations de température inférieures à 1 degré par minute sont couramment obtenues par cette méthode. La grande taille du cylindre de pyrex évite de plus tout givrage à la partie supérieure du montage. Avant refroidissement, on effectue un dégazage de l'enceinte sous vide secondaire et un remplissage d'azote ou d'argon à la pression atmosphérique.

2.1.2 Enregistrement des variations de capacité avec la température

Deux démarches peuvent être suivies pour l'étude diélectrique de nos matériaux.

- Pour un composé donné ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, etc...), des mesures précises de ϵ' et $\text{tg}\delta$ en fonction de la température et de la fréquence s'avèrent nécessaires. On peut en effet en tirer des grandeurs caractéristiques du matériau comme la température de transition, la constante de Curie, la température de Curie ou même, éventuellement, des temps de relaxation et énergie d'activation. Un pont de mesure du type de celui que nous avons utilisé est nécessaire dans ce cas. Cependant, les manipulations sont longues et leur répétition est souvent fastidieuse.

- Dans le cas d'un système ou d'une solution solide, on s'intéresse généralement au déplacement des transitions de phase et à l'évaluation qualitative des grandeurs électriques du matériau. Pour analyser ces problèmes, l'usage de ponts automatiques de mesure de capacité est assez répandu, mais l'investissement financier est important (pont, calculateur, imprimante, traceur de courbe, régulateur de température, etc...). Nous avons préféré élaborer un montage susceptible d'apprécier, avec précision, les variations de capacité de

l'échantillon et de les enregistrer en fonction de la température.

Le schéma du montage est présenté en figure II-6. La cellule contenant l'échantillon étudié est placée dans une des branches d'un pont de capacité.

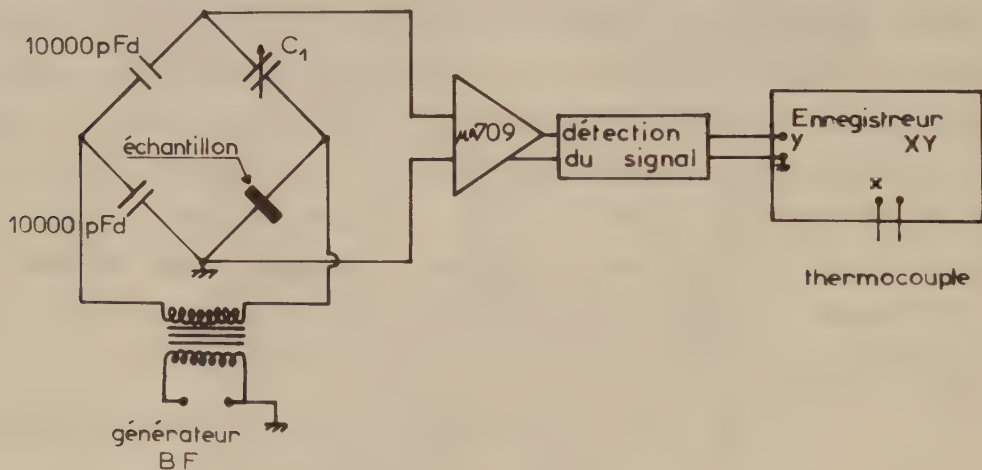


Figure II-6

Schéma d'ensemble du montage.

Ce pont est alimenté par un générateur de fréquence variable à travers un transformateur de découplage limitant les impédances parasites (capacités d'entrée du générateur notamment) qui risqueraient de perturber fortement les résultats. La tension recueillie entre les deux bras libres du pont est proportionnelle à la capacité de l'échantillon. On l'amplifie 100 fois à l'aide d'un amplificateur opérationnel μA 709. A la sortie, le signal est détecté et envoyé sur la voie verticale d'un enregistreur XY, le thermocouple de la cellule étant connecté à la voie horizontale.

Ce montage peut être utilisé dans la gamme de fréquences 100 Hz - 100 kHz. Sa sensibilité a pu être vérifiée en remplaçant l'échantillon par un condensateur étalon. Une variation de capacité de 0,5 pFd est facilement décelée grâce à la forte amplification employée.

Cet appareillage est également bien adapté à la classe des matériaux pyrochlores puisque ceux-ci présentent généralement une forte constante diélectrique, de faibles pertes et une variation importante de ϵ' avec la température.

Nous avons testé notre équipement (cellule et amplificateur) à l'aide de divers ferroélectriques (BaTiO_3 , PbZrO_3 , $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) au-dessus et en-dessous de 20°C . Les transitions de phases de ces composés sont facilement détectées. Pour exemple, nous présentons, sur la figure II-7, la courbe enregistrée dans le cas d'une plaquette cristalline de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, le champ électrique étant appliqué selon l'axe (111). L'allure de la courbe est très comparable aux résultats publiés par V.A. ISUPOV. On note, en particulier, les deux accidents à -73°C et -88°C annoncés par cet auteur.

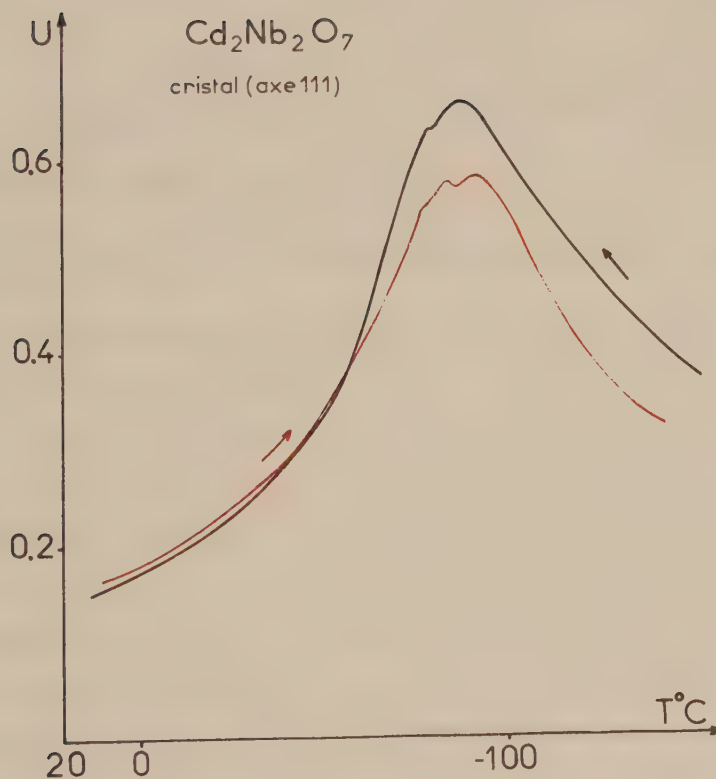


Figure II-7

Cristal de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: enregistrement des variations de capacité avec la température.

2.2 Solutions solides dérivant de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Comme nous l'avons vu précédemment, le pyroniobate de cadmium $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ est le seul pyrochlore connu présentant des propriétés ferroélectriques. Nous avons donc porté notre effort sur ce composé en étudiant l'influence des substitutions anioniques et cationiques sur ces propriétés diélectriques.

2.2.1 Substitution oxygène-fluor

La substitution oxygène-fluor, dans la structure pyrochlore, est bien connue, le terme "pyrochlore" lui-même servant à désigner le minéral $\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$. Plusieurs travaux réalisés au laboratoire par D. LAGUITTON (1969), J. PANNETIER (1970), Y. CALAGE (1971) ont conduit à la synthèse des composés $\text{Cd}_2\text{NbM}^{\text{IV}}\text{O}_6\text{F}$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Ge}$) et $\text{Cd}_2\text{B}^{\text{V}}\text{B}^{\text{III}}\text{O}_5\text{F}_2$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{B}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}$). Nous avons entrepris une étude diélectrique sur les composés de la première série afin de déterminer l'influence du fluor sur les propriétés ferroélectriques. A partir de mesures effectuées sur des échantillons frittés, on peut tirer les conclusions suivantes :

- tous les composés présentent, à température ambiante, une constante diélectrique assez élevée : $\epsilon' \approx 30$ pour $\text{Cd}_2\text{NbZrO}_6\text{F}$ et $\epsilon' \approx 20$ pour $\text{Cd}_2\text{NbMO}_6\text{F}$ avec $\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}$. Les pertes diélectriques sont faibles.
- Les courbes de variation de la constante diélectrique ne montrent aucune anomalie ou maximum entre -160°C et $+400^\circ \text{C}$. La permittivité ϵ' croît avec la température ; des pertes diélectriques apparaissent en haute température par suite de la forte conductivité. Cette conductivité pourrait d'ailleurs résulter d'un léger écart à la stoechiométrie lors de la préparation des pastilles.
- Aucun cycle d'hystérésis n'a pu être observé. Dans le cas des composés $\text{Cd}_2\text{NbTiO}_6\text{F}$ et $\text{Cd}_2\text{NbZrO}_6\text{F}$, des ellipses déformées sont obtenues, mais la cause de cette déformation doit être cherchée dans la conductivité des pastilles.
- Les variations de $\text{tg}\delta$ en fonction de la température et de la fréquence font apparaître deux phénomènes de relaxation pour le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{NbTiO}_6\text{F}$, se traduisant dans les courbes par un maximum en

fonction de la température, à fréquence fixe. Ces variations sont bien représentées par des équations classiques du type Debye :

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{et} \quad \epsilon'' = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_{\infty}) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

τ est le temps de relaxation, le maximum de ϵ'' ayant lieu pour $\omega_M = \frac{1}{\tau}$. La relation $\tau = \tau_0 \exp \frac{U}{kT}$ relie d'ailleurs le temps de relaxation et la température, U étant l'énergie d'activation. Les grandeurs U et $\nu_0 = \frac{1}{\tau_0}$ sont déduites des courbes $\epsilon'' = f(T, \omega)$ et sont caractéristiques du phénomène de relaxation.

Les deux bandes de relaxation qui apparaissent pour $\text{Cd}_2\text{NbTiO}_6\text{F}$ peuvent être définies par :

- $U = 0,5 \text{ eV}$ et $\nu_0 = 4.10^{13} \text{ Hz}$ pour la bande "basse température" (maximum de ϵ'' à -43° C , à la fréquence de 1 kHz) ;
- $U = 0,7 \text{ eV}$ et $\nu_0 = 2,5.10^8 \text{ Hz}$ pour la bande "haute température" (maximum de ϵ'' à 410° C , à 1 kHz).

L'origine exacte de ces bandes de relaxation n'a cependant pas été déterminée. Plusieurs hypothèses sont possibles parmi lesquelles on peut retenir celles :

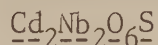
- d'une relaxation de type Maxwell-Wagner liée aux contacts inter-grains ;
- d'une relaxation du type Debye dipolaire liée à la non-stoechiométrie de l'échantillon.

D. LAGUITTON ayant mis en évidence une solution solide continue entre $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{F}_2$, nous nous sommes intéressés au comportement diélectrique de ce système. On note une décroissance rapide des températures de transition lorsqu'on augmente le taux en fluor. Par exemple, le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_{1,95}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{6,95}\text{F}_{0,05}$ a une transition à -100° C (-88° C pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$). Le maximum de constante diélectrique à la transition s'aplatit. Pour un composé contenant 25 % de titane et de fluor, ce maximum, difficilement repérable, se situe aux environs de -160° C .

Il semble donc que la substitution oxygène-fluor affaiblit les propriétés ferroélectriques des pyrochlores. Nos résultats ont d'ailleurs été confirmés récemment par J. GRANNEC et Coll. (1974),

lors de l'étude des solutions solides $\text{Cd}_{2-2x}\text{Na}_x\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ et $\text{Cd}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Nb}_{2-2x}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{7-x}\text{F}_x$ ($0 < x < 0,05$). Le rapprochement avec les travaux de F. JONA (1955) et V.A. ISUPOV (1958) peut être envisagé : toutes les substitutions cationiques effectuées par ces auteurs sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ont conduit à une décroissance des températures de transition.

2.2.2 Substitution oxygène-soufre : le pyrochlore



2.2.2.1 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: étude diélectrique, ferroélectricité

Le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, dont nous avons rappelé la synthèse au premier chapitre, présente, à température ordinaire, un diagramme de diffraction X voisin de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, mais contenant en plus des raies de faible intensité. La présence de ces raies faibles indique une distorsion de la maille pyrochlore cubique et nous a conduit à entreprendre une étude fine des propriétés diélectriques de ce matériau.

La préparation de monocristaux se révélant difficile, les échantillons destinés aux mesures sont pastillés puis frittés par chauffage à 1050°C sous argon, pendant 24 heures. Les céramiques obtenues sont poreuses, leur densité par rapport à la densité théorique est de l'ordre de 0,65.

Les variations de la constante diélectrique ϵ' et de l'angle de pertes $\text{tg}\delta$ avec la température, mesurées à trois fréquences et sous un champ de 100 V/cm, sont présentées sur la figure II-8. Les courbes présentent un pic important à 282°C , deux autres anomalies apparaissent respectivement à 184°C et 106°C laissant prévoir l'existence de deux autres changements de phase à ces températures. Ces mesures ont été réalisées à des vitesses de montée de température inférieures au degré par minute. Au refroidissement, il apparaît une hystérèse thermique importante, de l'ordre de 30°C pour les deux transitions supérieures et de 10°C pour la transition "basse température".

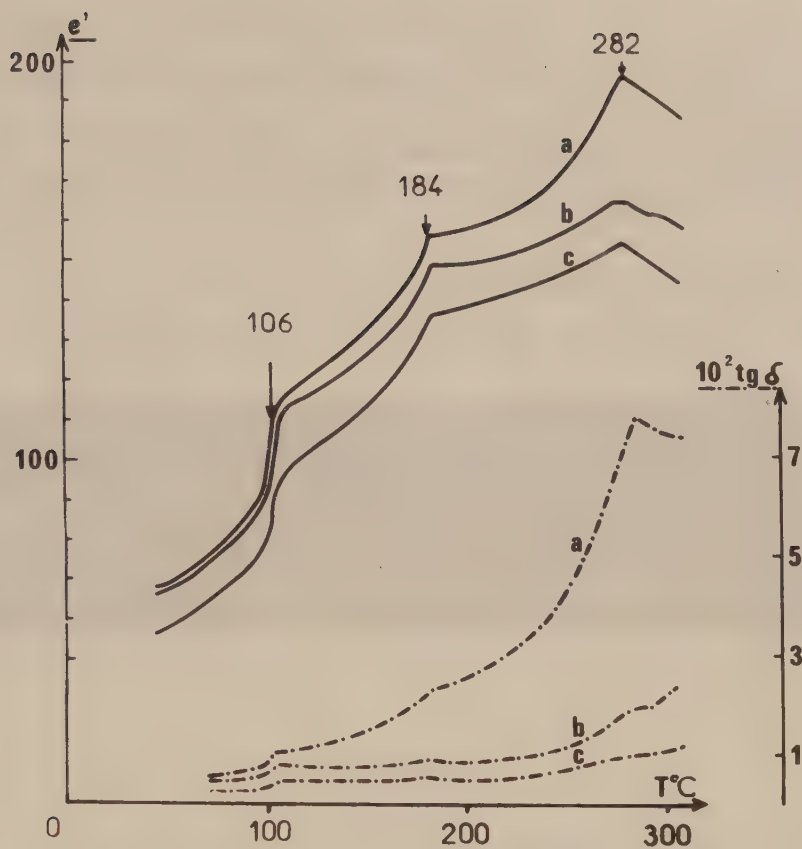


Figure II-8

Variation de la permittivité réelle ϵ' et de l'angle de perte $\text{tg} \delta$ du composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ avec la température.

a) $\nu = 1 \text{ KHz}$ b) $\nu = 10 \text{ KHz}$ c) $\nu = 100 \text{ KHz}$

La permittivité relative, de l'ordre de 50 à température ambiante, peut atteindre des valeurs de 1200 pour les céramiques les mieux frittées à la température de transition supérieure. La loi de Curie $\epsilon' = \frac{C}{T - T_0}$ est suivie au-dessus de cette température, la constante de Curie valant environ $5 \cdot 10^4 \text{ }^\circ \text{K}$ et la température de Curie $T_0 = 500 \text{ }^\circ \text{K}$. Ces deux valeurs sont compatibles avec celles trouvées pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, la constante de Curie des autres oxydes ferroélectriques à octaèdres d'oxygène se situant aussi dans cet ordre de grandeur.

La comparaison de $T_0 = 500 \text{ }^\circ \text{K}$ à la température de transition ($T_t = 555 \text{ }^\circ \text{K}$) montre que cette transition est du premier ordre. En effet, d'après la théorie thermodynamique (A.F. DEVONSHIRE, 1954),

T_0 est inférieure à T_t pour ce type de transition, alors que, pour une transition de second ordre, T_0 et T_t sont confondues (I.S. ZHELUDEV, 1971). Ce résultat sera d'ailleurs confirmé par des mesures calorimétriques.

La relation entre polarisation et champ électrique, pour différentes températures, est présentée sur les figures II-9.

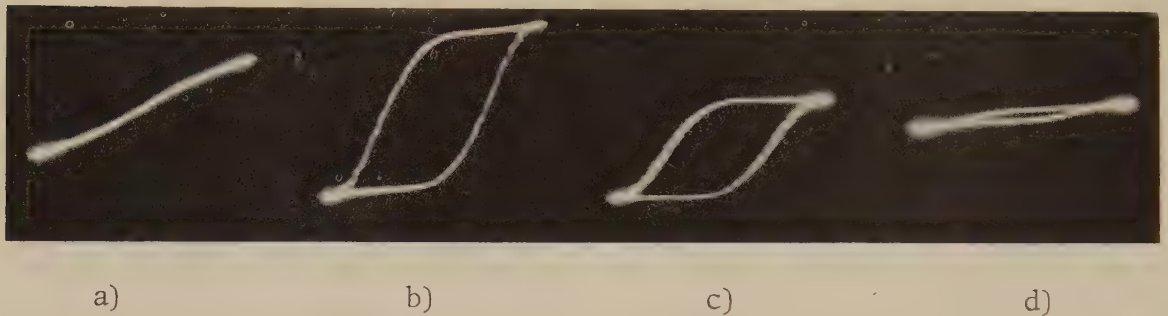


Figure II-9

Céramiques de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: cycles d'hystérésis obtenus à 50 Hz, sous un champ de 10 KV/cm.

- | | |
|---|--|
| a) phase α : $T = 320^\circ \text{ C}$ | b) phase β : $T = 240^\circ \text{ C}$ |
| c) phase γ : $T = 130^\circ \text{ C}$ | d) phase δ : $T = 20^\circ \text{ C}$ |

Au-dessus de 282° C (figure a), la relation entre P et E est linéaire ; par contre, pour une température inférieure à 282° C , des cycles d'hystérésis apparaissent, et ceci jusqu'à 106° C (figures b et c). En dessous de cette température (figure d), les cycles tendent à disparaître. On note aussi que les différents cycles ne présentent pas de saturation car le champ de mesure n'a pu dépasser 10 KV/cm à 50 Hz, étant donné la porosité des échantillons. La polarisation rémanente mesurée (inférieure donc à la polarisation spontanée) est comprise entre 2 et $2,6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Avant de présenter les mesures de polarisation rémanente de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, il nous paraît nécessaire de nommer les diverses phases de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. Nous désignerons donc par la suite par :

- la phase α , celle "haute température" : $T > 282^\circ \text{ C}$
- la phase β , celle comprise entre 282° C et 184° C

- la phase γ , celle comprise entre 184°C et 106°C
- la phase δ , celle qui apparaît en-dessous de 106°C .

La courbe de polarisation rémanente en fonction de la température présentée en figure II-10 constitue plutôt un ensemble de mesures relatives.

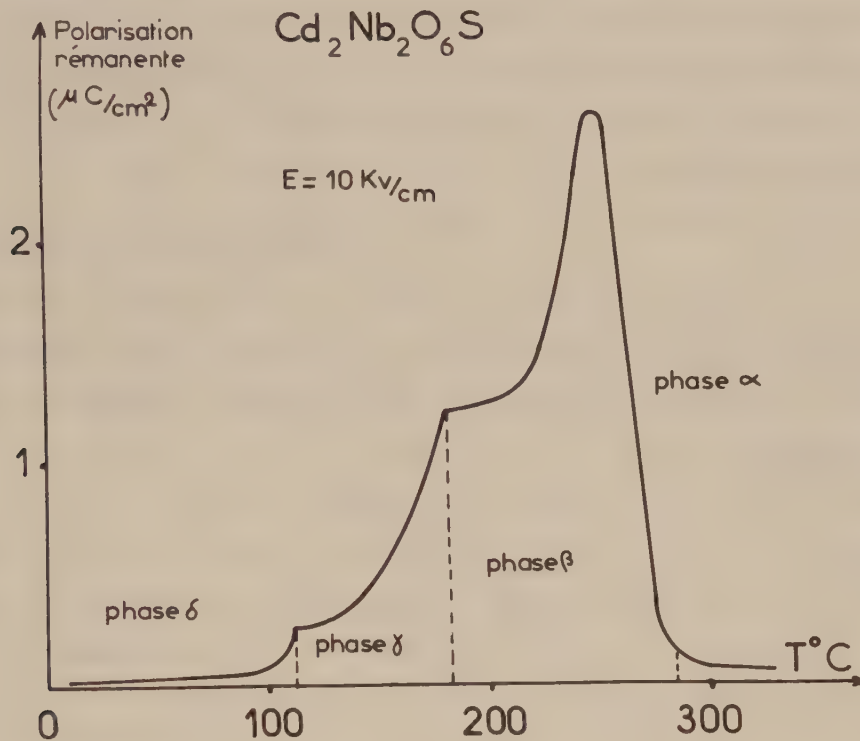


Figure II-10

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: variation de la polarisation rémanente avec la température.

En effet, la faiblesse de l'intensité du champ électrique appliqué et la porosité des échantillons ne permettent pas d'atteindre la saturation des cycles d'hystérésis, des claquages préalables des céramiques se produisant sous champs élevés lorsqu'on élève la température. Nous ne pouvons donc pas mesurer la polarisation spontanée et le champ coercitif, mais des renseignements précieux peuvent être tirés de cette courbe :

- la phase α est paraélectrique : en effet, la courbe $\epsilon' = f(T)$ suit une loi de Curie ; de plus, aucun cycle d'hystérésis n'est observé.

- les phases β et γ sont ferroélectriques, la polarisation diminue fortement quand on passe de la phase β à la phase γ .
 - la phase δ n'est vraisemblablement pas ferroélectrique ; aucun cycle d'hystérésis n'y est mis en évidence malgré l'application d'un champ électrique de 20 KV/cm. Elle est probablement antiferroélectrique.
- Nous reprendrons d'ailleurs cette hypothèse par la suite.

Sur la figure II-10, on note aussi que les transitions de phase sont bien marquées, ce qui confirme les résultats de l'étude de la constante diélectrique.

2.2.2.2 Système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S} - \text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

L'étude cristallographique de la solution solide $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$ par J. PANNETIER et J.Y. MOISAN (1971), à température ambiante, montre l'existence de quatre phases (figure II-11) :

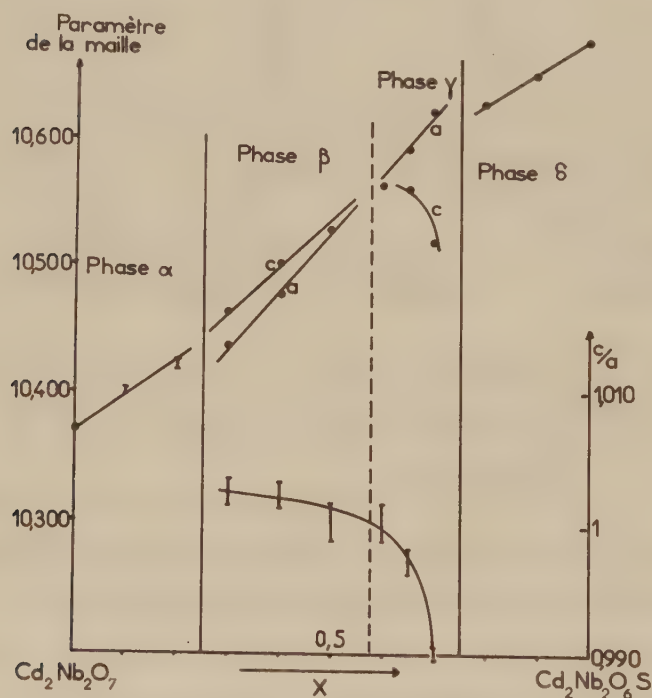


Figure II-11

Evolution, avec la composition, des paramètres de maille de la solution solide $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$.

- pour $x < 0,3$ ils obtiennent des diagrammes de diffraction X caractéristiques d'un réseau $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (phase α de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$) ; le paramètre de maille croît de façon continue avec le taux de substitution en soufre ;

- pour $0,3 < x < 0,75$ les diagrammes de diffraction sont analogues à ceux observés en haute température sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ (phases β et γ), une déformation quadratique pouvant être envisagée ;
- pour $0,75 < x < 1$, tous les composés ont un diagramme de diffraction X analogue à celui de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ (phase δ), une indexation en cubique simple s'avère possible. L'analyse du système $\text{Cd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ que nous présenterons laisse cependant penser que la symétrie de cette phase serait au plus quadratique.

Les deux composés limites $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ de la solution solide étant ferroélectriques, il nous paraissait nécessaire d'en effectuer l'étude diélectrique complète. Les différentes compositions de la solution solide $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$ sont préparées, par chauffage à 1000°C , en tubes scellés de platine, des composés de départ : CdNb_2O_6 plus un mélange, pris en proportions variables, $(1-x)\text{CdO} + x\text{CdS}$. Une fois la réaction effectuée, le composé est pastillé et porté à 1000°C dans une ampoule de silice scellée sous atmosphère d'argon. Cette précaution est nécessaire si on veut éviter la distillation du sulfure de cadmium. Même dans les conditions rigoureuses que nous avons décrites, des écarts faibles à la stoechiométrie peuvent apparaître. Les céramiques utilisées sont poreuses.

La figure II-12 représente l'évolution des températures de transition de la solution solide avec la teneur x en soufre. Ces points expérimentaux sont obtenus lors des mesures de variations de constante diélectrique avec la température (champ appliqué 100 V/cm , fréquence 1 KHz). Tous les matériaux sont ferroélectriques et montrent la même succession de phases que $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, au moins pour $T > -120^\circ\text{C}$. Le point de Curie (transition $\alpha \rightarrow \beta$) diminue de façon monotone avec le taux en soufre et le domaine des phases ferroélectriques β et γ ne subit pas d'anomalies apparentes. On remarque aussi la disparition rapide de la phase δ lorsque x diminue.

La partie de ce diagramme correspondant à de très basses températures n'a pu être complétée, notre appareillage diélectrique ne permettant pas de travailler à la température de l'hélium liquide. Nous ne pouvons donc atteindre la seconde transition de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (-188°C), ni les points correspondants aux composés proches ($x < 0,3$).

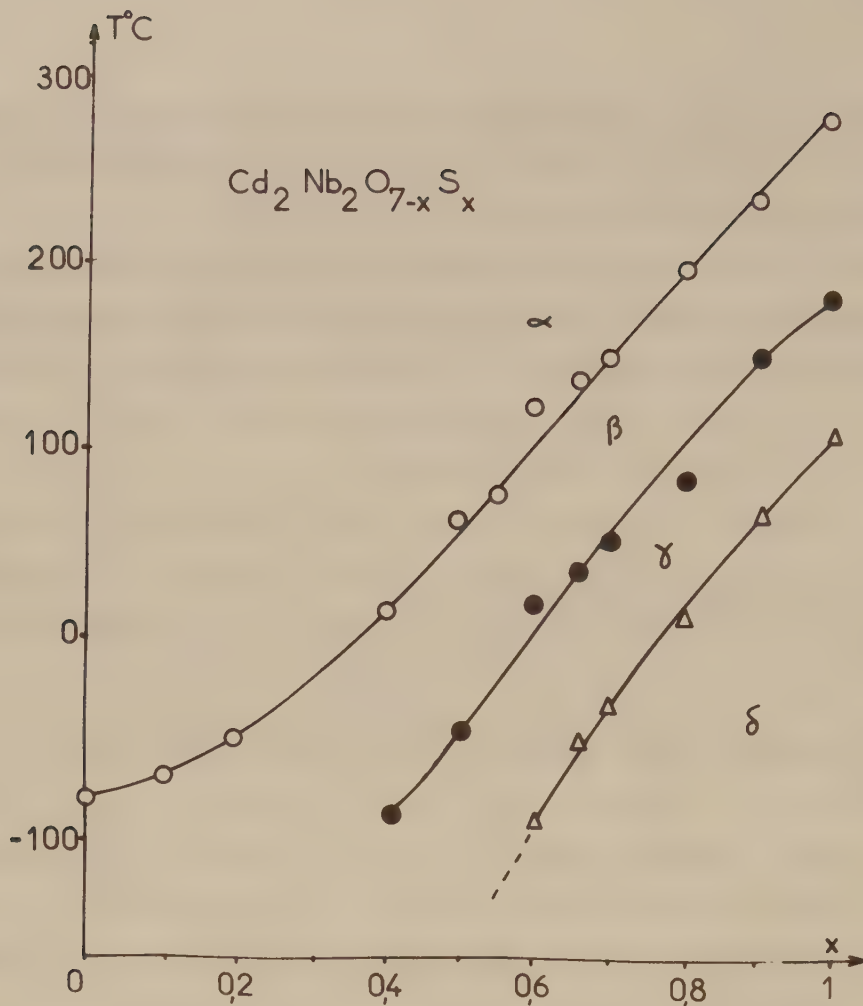


Figure II-12

Evolution des transitions de phase du système
 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

Sur cette figure II-12, un fait important mérite d'être souligné : l'existence des phases ferroélectriques β et γ à température ambiante, pour des teneurs en soufre comprises entre $x = 0,4$ (composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,6}\text{S}_{0,4}$) et $x = 0,75$ (composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,25}\text{S}_{0,75}$). Tous les matériaux compris dans ces compositions présentent, à 20°C , des cycles d'hystérésis très bien formés. C'est, à notre connaissance, les seuls matériaux pyrochlores actuellement connus qui soient ferroélectriques à température ambiante. Sur la figure II-13, nous donnons, pour exemple, les variations de ϵ' et ϵ'' du composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,5}\text{S}_{0,5}$ ($x = 0,5$) : un maximum intense de ϵ' apparaît à 54°C , et la loi de Curie est bien suivie au-dessus de cette température.

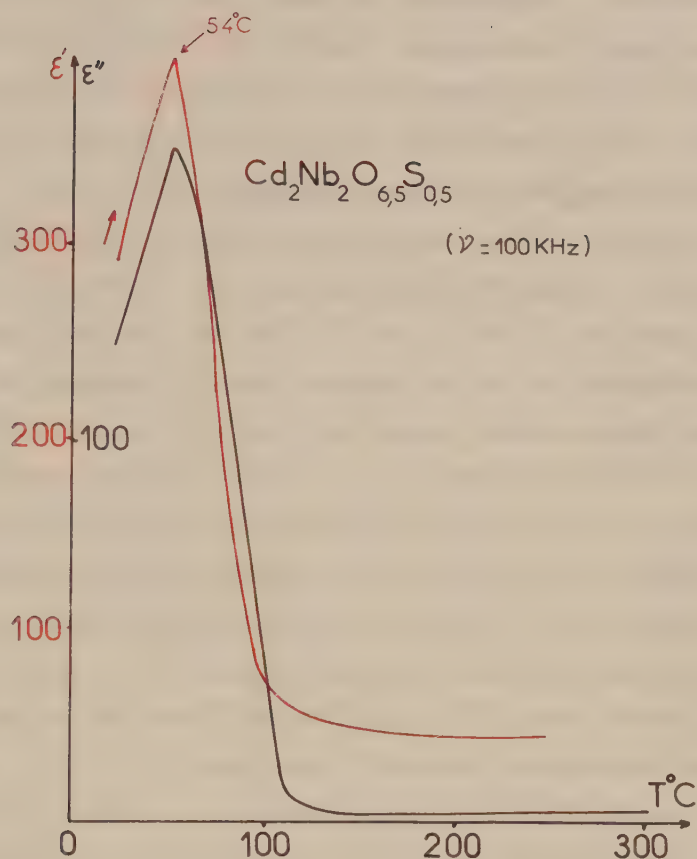


Figure II-13

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,5}\text{S}_{0,5}$: pyrochlore ferroélectrique à température ambiante
variation de ϵ' et ϵ'' avec la température

2.2.2.3 Substitutions cationiques dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

Les propriétés ferroélectriques de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$ nous ont amené à tenter diverses substitutions cationiques et à observer leur comportement diélectrique.

2.2.2.3.1 Substitutions par des ions de transition 3d

J.Y. MOISAN (1970) s'est intéressé à la substitution par des ions de transition 3d en remplaçant le cadmium par Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} . Parmi ces cations, c'est le zinc qui permet le taux de substitution maximum ; la composition limite atteinte correspond à $\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{1,6}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. Dans tout le domaine de substitution,

la phase isolée à température ambiante est la phase δ . Pour de fortes teneurs en zinc, l'examen des diagrammes de diffraction montre un dédoublement des raies nécessitant une indexation dans le système quadratique. Cette distorsion diminue avec le taux en zinc, mais doit cependant substituer pour le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$.

L'étude diélectrique du système $\text{Cd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ a été menée parallèlement à celle réalisée par analyse thermique différentielle (cf. paragraphe 3.3.1 et figure II-23). On constate, pour $x > 1,1$ que la température de Curie augmente avec la concentration en zinc. On note une décroissance rapide des propriétés ferroélectriques : les phases ferroélectriques β et γ disparaissent quand le taux en zinc augmente, les pics de constante diélectrique s'aplatissent lors des variations en fonction de la température. Cependant, pour de faibles teneurs x ($x < 0,2$), la décroissance des températures de transition s'accompagne d'une augmentation de la constante diélectrique des matériaux. Ce faible "dopage" favorise en effet le frittage des céramiques en diminuant leur porosité.

La possibilité d'isoler dans le système pyrochlore $\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$ nous a amené à étudier plus précisément ce matériau (figure II-14).

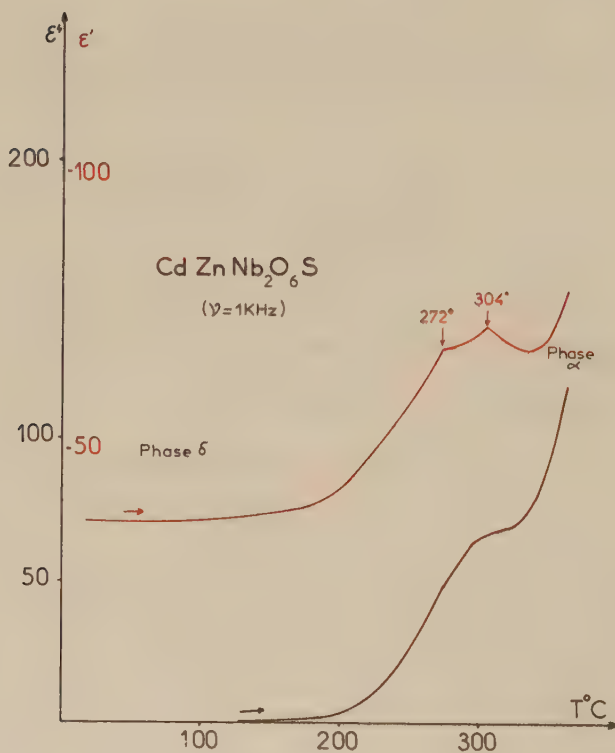


Figure II-14

Le pyrochlore ferroélectrique $\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$: variation de ϵ' et ϵ'' avec la température

L'allure de la courbe $\epsilon' = f(T)$ (fréquence de travail 1 KHz) présente deux accidents à 272° C et 304° C , mais les changements de phase sont beaucoup moins marqués que pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. La phase basse température est la phase δ non ferroélectrique. La phase intermédiaire ($272^\circ < T < 304^\circ \text{ C}$) est ferroélectrique, des cycles d'hystérésis y sont observés, mais la polarisation mesurée est faible. Le maximum de ϵ' à 304° C est très aplati et la remontée constatée au-dessus de 304° C est due à la forte conductivité des céramiques. La courbe $\epsilon'' = f(T)$ montre bien d'ailleurs cette croissance de la conductivité, la transition de phase se traduisant par une ondulation dans l'allure de cette courbe.

L'ensemble des résultats précédents est à rapprocher de ceux de V.A. ISUPOV (1958). Celui-ci note en particulier que la substitution Cd/Zn dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ amène une décroissance des températures de transition et un affaiblissement des propriétés ferroélectriques. Une autre substitution, que nous avons étudiée, va dans le même sens : il s'agit de l'analyse du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$ correspondant à une double substitution du cadmium par le zinc et de l'oxygène par le soufre. La figure II-15 résume l'évolution des températures de transition dans cette solution solide et appelle plusieurs remarques.

- pour des taux x compris entre 0 et 0,4 la température de transition évolue peu et se stabilise au voisinage de -88° C . Les composés correspondants présentent des propriétés ferroélectriques voisines de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (forte constante diélectrique, maximum très marqué au point de Curie) ;

pour $x > 0,4$ la double influence du soufre et du zinc devient prépondérante : la température de transition croît rapidement, tandis que les propriétés électriques s'atténuent. La température de la transition $\delta \rightarrow \beta$, que nous ne pouvions suivre par suite des limites d'appareillage, apparaît alors et croît aussi très vite avec le taux de substitution.

On constate donc que, lors de la substitution ZnS/CdO, le rôle du soufre est d'élever les températures des transitions de phase, celui du zinc de les stabiliser. Les autres substitutions

par des ions de transition 3d conduisent au même résultat que le zinc du point de vue diélectrique. Les taux de substitutions varient de 0,5 pour Cu^{2+} à 0,2 pour Mn^{2+} .

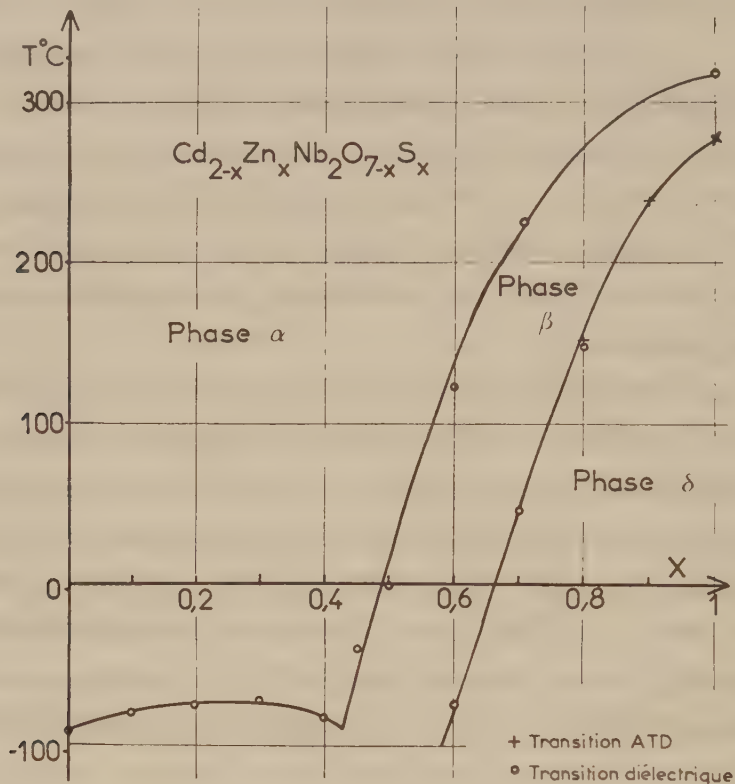


Figure II-15

Evolution des transitions de phase du système
 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - $\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$.

2.2.2.3.2 Autres substitutions cationiques sur le site 16d

Les cations alcalino-terreux Ca^{2+} et Sr^{2+} peuvent se substituer partiellement au cadmium dans le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et conduisent à un abaissement des températures de transition (figure II-16). Le plomb Pb^{2+} produit un effet voisin, mais encore plus accentué. Il ne semble pas possible de substituer l'ion Ba^{2+} au cadmium dans la structure, du fait de sa grande taille.

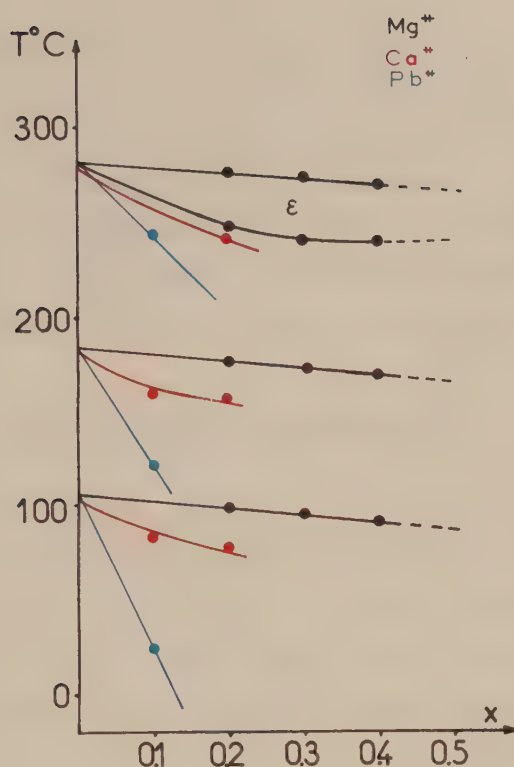


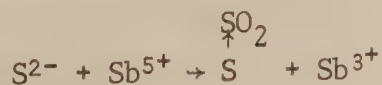
Figure II-16

Le magnésium Mg^{2+} se substitue partiellement et conduit à un dédoublement de la transition la plus haute, faisant ainsi apparaître une cinquième phase ϵ , intermédiaire entre α et β . L'étude diélectrique du composé $Cd_{1,8}Mg_{0,2}Nb_2O_6S$ montre le dédoublement du maximum de ϵ' . La phase ϵ introduite par la substitution s'étend sur 30° C environ, et des cycles d'hystérésis y sont mis en évidence.

Tous les résultats précédents sont similaires à ceux obtenus par V.A. ISUPOV sur $Cd_2Nb_2O_7$, la présence du soufre amenant une augmentation des températures de transition.

2.2.2.3.3 Substitutions sur le niobium

La substitution Nb^{5+}/Sb^{5+} s'est révélée impossible du fait de la réaction d'oxydo-réduction :



La substitution Nb^{5+}/Ta^{5+} se fait, par contre, sans difficulté et provoque un abaissement des températures de transition.

Par exemple, le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_{1,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_6\text{S}$ a une température de transition de 260°C . Ce qui est plus remarquable encore, c'est l'atténuation des maxima de constante diélectrique qui sont difficilement observables au-delà de la composition $\text{Cd}_2\text{Nb}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_6\text{S}$. J.K. HULM (1953) n'avait pas constaté d'anomalies diélectriques dans le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. La substitution niobium-tantale est donc très préjudiciable aux propriétés ferroélectriques des pyrochlores.

2.3 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: phénomène de relaxation diélectrique

Le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ est, parmi les pyrochlores, celui dont l'étude diélectrique a été la plus complète. Nous avons, dans un premier stade, retrouvé les résultats antérieurs, ce qui nous a permis de tester la qualité de notre appareillage. Nous nous sommes ensuite intéressés au problème des pertes diélectriques de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ peu étudié jusqu'à présent.

Nos observations de variation de ϵ' avec la température, menées sur céramiques et sur cristaux, ont confirmé les résultats de V.A. ISUPOV (1971, 1974), en particulier :

- l'anomalie de ϵ' au voisinage de la transition de phase à -88°C particulièrement forte sur cristal, ce qui laisse supposer l'existence d'une phase intermédiaire entre -73°C et -88°C ;
- les anomalies de polarisation spontanée : l'existence de cycles d'hystérésis "triples" sous champ élevé supposerait la présence de deux états ferroélectriques très proches, et stables sous des champs électriques d'intensités très différentes.

L'analyse des pertes diélectriques de divers échantillons frittés de pyroniobate de cadmium a été effectuée à l'aide d'un pont d'impédances (gamme d'étude 100 Hz - 100 KHz). L'évolution de $\text{tg}\delta$ avec la température, pour diverses fréquences, est présentée sur la figure II-17a. En plus des anomalies constatées au voisinage des transitions de phase, nous notons la présence d'un maximum de $\text{tg}\delta$ en basse température. Ce maximum, situé à -160°C pour la fréquence de 1 KHz, se déplace avec la fréquence utilisée. Nous présentons ce

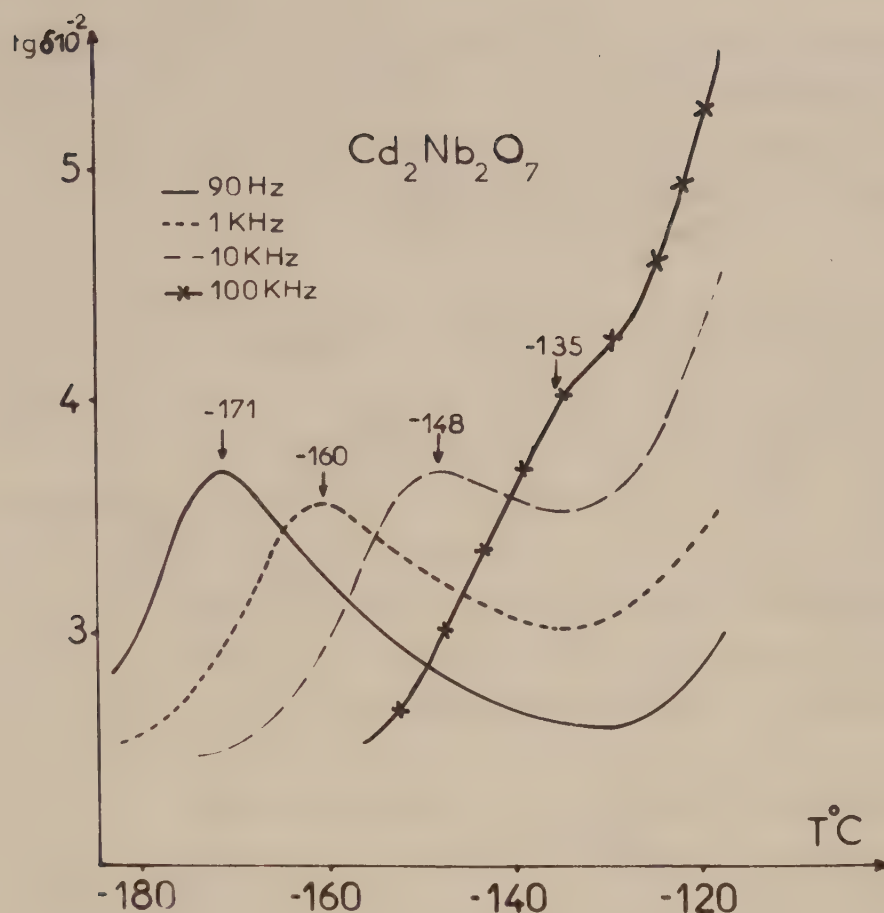


Figure II-17a

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: évolution de $\text{tg} \delta$ avec la température et la fréquence.

déplacement dans la gamme de température (-185°C à -120°C) où l'observation n'est pas cachée par la présence de changements de phase. Sur le tableau II-A, sont regroupées les valeurs des températures T_{MAX} et des fréquences ν_{MAX} correspondant au maximum de $\text{tg} \delta$. Si on porte ces points dans un diagramme $\log \nu_{\text{MAX}} = f\left(\frac{1}{T_{\text{MAX}}}\right)$ (figure II-17b), on note leur bon alignement. Ceci confirme une loi de variation du type Arrhénius : $\nu_{\text{MAX}} = \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{KT_{\text{MAX}}}\right)$ où :

- ν_0 est la fréquence naturelle de vibration déduite par intersection de la droite avec l'axe $\log \nu$
- U est l'énergie d'activation du phénomène ; sa valeur est la pente de la droite de la figure II-17b.

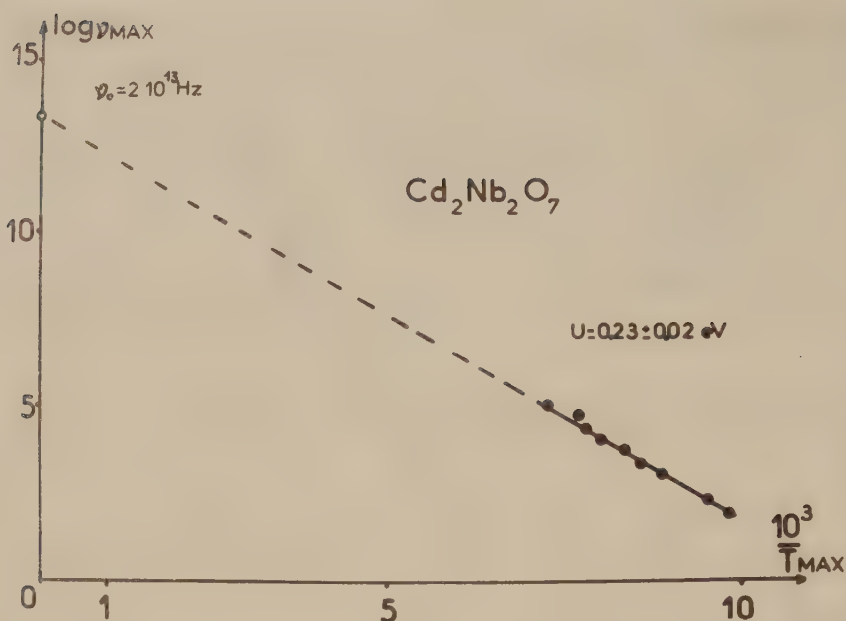


Figure II-17b

TABLEAU II-A

ν_{MAX} (kHz)	0,09	0,2	1	2	5	10	20	50	100
T_{MAX} ($^{\circ} \text{C}$)	-171	-168	-160	-156	-153	-148	-145	-143	-135

Pour le pyroniobate de cadmium, nous obtenons les valeurs :

$$\nu_0 = 2 \times 10^{13} \text{ Hz} \quad U = 0,23 \pm 0,02 \text{ eV.}$$

Ce phénomène de relaxation diélectrique peut, à notre avis, être considéré comme une propriété intrinsèque de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Envisageons en effet les autres causes possibles d'absorption de ce type :

- L'existence de défauts de réseau : elle résulte, soit de substitutions d'ions étrangers, soit d'un défaut de stoechiométrie du composé. Un faible écart à la composition de nos matériaux devrait

amener une variation de la température de transition, or nos échantillons ont toujours présenté un point de Curie à -88°C . La stoechiométrie des échantillons peut aussi difficilement être suspectée, les pertes de poids éventuelles ont été suivies et l'étude par diffraction des rayons X n'a rien révélé d'anormal.

- Les phénomènes de taille de grains ou de polarisation d'électrodes (type MAXWELL-WAGNER) : la présence ou l'absence de métallisation des échantillons n'ont pas modifié la position des maxima. De plus, V.A. ISUPOV (1958) signale la présence d'un maximum de $\text{tg}\delta$ en basse température sur des céramiques. D'après ces courbes, ce maximum se situerait approximativement aux environs de -155°C pour une fréquence d'étude de 1 KHz, en bon accord avec nos propres résultats (-160°C à 1 KHz). La bonne concordance obtenue pour des échantillons de provenance différente permet donc d'écarter les phénomènes de granulométrie ou d'électrodes.

L'absence de bandes de relaxation sur monocristal de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (voir figure II-2), dans le domaine de température -200°C à 100°C , mérite aussi d'être commentée. A. LE TRAON (1966) a déjà rencontré ce problème lors de l'étude diélectrique de BaTiO_3 . La bande de relaxation, caractéristique de cette perovskite dans la phase rhomboédrique, possède une énergie d'activation de 0,046 eV. Lorsqu'on augmente le degré de condensation de l'échantillon (poudre $\rightarrow$ céramique $\rightarrow$ cristal), cette énergie d'activation reste constante, mais la fréquence ν_0 décroît fortement (10^{13}Hz pour une poudre, 10^3 à 10^4Hz pour un cristal). Ceci entraîne que, pour une fréquence d'étude fixée, le maximum de $\text{tg}\delta$ a lieu à une température nettement plus élevée dans le cas d'un cristal (près de 100° d'élévation de température). Cet effet est sans doute retrouvé dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, la bande de relaxation d'énergie d'activation 0,23 eV existerait sur cristal, mais serait masquée par la transition de phase à -88°C . Une étude diélectrique d'un cristal en très basse fréquence permettrait de vérifier cette interprétation.

A. LE TRAON montre aussi que l'énergie d'activation observée en relaxation dipolaire peut être reliée aux propriétés ferroélec-

triques du matériau (polarisation spontanée et entropie de transition au point de Curie). De même, la fréquence de vibration ν_0 est très sensible à l'organisation en domaines ferroélectriques des échantillons. Elle s'annule et provoque donc la disparition de la bande de relaxation lorsque cette organisation est parfaite (cristal monodomaine). Elle est, au contraire, maximale lorsque la répartition des moments dipolaires devient aléatoire, et tend vers une annulation statistique de la polarisation macroscopique (cas des poudres). Cette fréquence ν_0 est donc une fonction de l'inverse de la dimension moyenne des domaines ferroélectriques.

Un mécanisme de ce type peut, à notre avis, être appliqué à la relaxation dipolaire que nous avons observée dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Nous manquons actuellement de données expérimentales (valeur de la polarisation spontanée, nature exacte de la distorsion de maille) qui sont les seules capables de confirmer les hypothèses proposées. La connaissance de ces grandeurs permettrait en effet de recalculer ν_0 et U , et de les comparer aux valeurs expérimentales.

2.4 Pyrochlores oxygénés au bismuth trivalent

2.4.1 Rappels bibliographiques

Les propriétés électriques des pyrochlores oxygénés de bismuth trivalent ont fait l'objet de quelques travaux. J. BOUCHARD et J.L. GILLSON (1971) ont montré que $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ présentaient une forte conductivité électrique, probablement de type métallique. De même, $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ étudié par A.W. SLEIGHT (1974) a un comportement de semi-conducteur.

G.I. GOLOVSHCHIKOVA et Coll. (1973) découvrent des transitions de phase dans les pyrochlores isolants $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ et $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$. Les travaux de ces derniers nous intéressant particulièrement, il nous a paru nécessaire de les reprendre et de les étendre à d'autres composés. Avant d'exposer nos résultats, nous allons décrire les travaux de G.I. GOLOVSHCHIKOVA et Coll.

C'est en cherchant à obtenir des pyrochlores ferroélectriques que ces chercheurs soviétiques ont étudié $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$, $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$,

$\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$. Nous présentons leurs études diélectriques sur les deux premiers composés en figures II-18 et II-19.

Pour $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ (figure II-18), un maximum de ϵ' est observé sur cristal et céramique, dans la région de -80 à -50°C (fréquence d'étude 1 KHz) ; ce maximum est très aplati et mal défini.

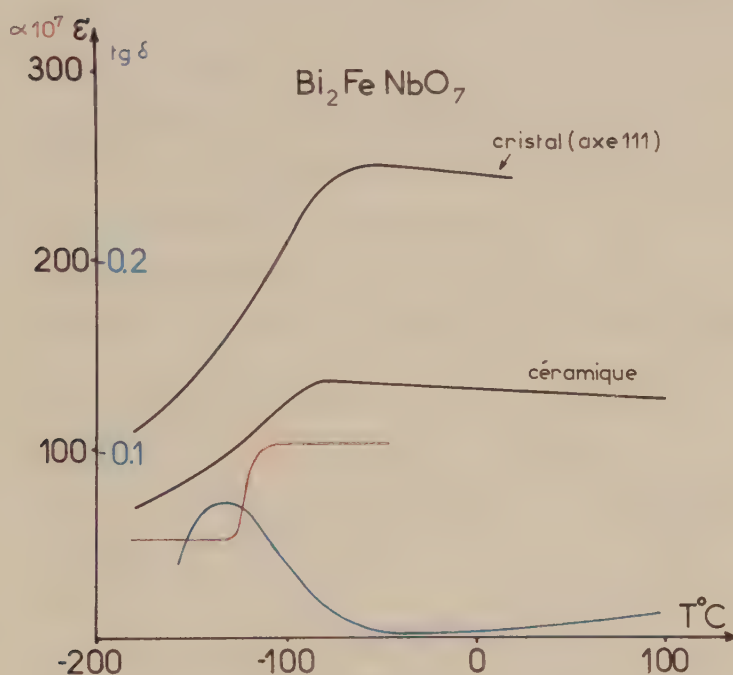


Figure II-18

$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$: variation de la constante diélectrique (ϵ'), de l'angle de perte ($\text{tg}\delta$) et du coefficient de dilatation linéaire (α) avec la température.

On note surtout une décroissance plus rapide de ϵ' en basse température. A -120°C , apparaît aussi une anomalie dans le coefficient de dilatation linéaire. Les cycles d'hystérésis sont absents en-dessous de la transition de phase, même sous des champs électriques d'intensités très élevées (60 KV/cm). Lorsqu'un cristal de $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ est examiné au microscope polarisant selon l'axe 111, on n'observe pas de structures en domaines entre 20°C et -170°C .

Les pyrochlores $\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{Ni}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$ ont un comportement analogue (maximum de ϵ' à -120°C pour le composé au magnésium et à -150°C pour celui au nickel).

$\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$ a un comportement plus remarquable (figure II-19). Le maximum de ϵ' se produit à température plus élevée (entre 300 et 350°C , fréquence d'étude 500 KHz). Autour de 0°C , on note une

inflexion de la courbe, l'angle de perte $\text{tg}\delta$ passe à ce moment par un maximum. Aucune anomalie dans les variations de la dilatation n'est observée à ces températures, et les cycles d'hystérésis sont absents entre -196 et 200°C (champ appliqué 30 KV/cm).

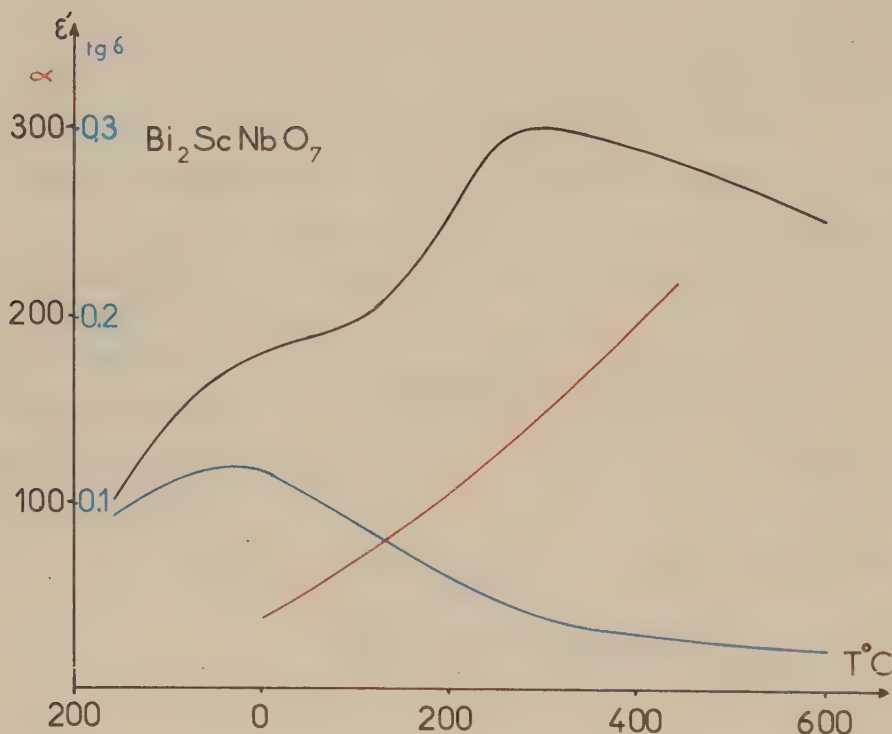


Figure II-19

$\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$: variation de la constante diélectrique (ϵ'), de l'angle de perte ($\text{tg}\delta$) et du coefficient de dilatation linéaire (α) avec la température.

La présence simultanée de ces phénomènes diélectriques dans les pyrochlores a conduit G.I. GOLOVSHCHIKOVA à émettre deux hypothèses :

- l'existence d'une faible anomalie dans la dilatation et la présence de maxima de ϵ' et de $\text{tg}\delta$ mal définis et très aplatis s'expliquent par l'existence d'une transition de phase diffuse ;
- en-dessous des températures de transitions, les phases sont anti-ferroélectriques : elles ne présentent pas de cycles d'hystérésis, la constante diélectrique est faible.

Les propriétés diélectriques anormales de ces composés en particulier le caractère relaxational de la polarisation, restent cependant difficiles à interpréter.

2.4.2 Comportement diélectrique des pyrochlores $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$

Nous avons étendu les travaux précédents à d'autres composés pyrochlores de type $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$ et voulu confirmer les propriétés diélectriques peu classiques des composés de G.I. GOLOVSHCHIKOVA. Nos travaux ont donc porté sur les matériaux $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$ où $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ et $\text{M}^{\text{V}} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$. Les résultats suivants ont été obtenus :

- les pyrochlores au tantale et à l'antimoine ne présentent pas de maxima de ϵ' dans le domaine de température -180°C à 300°C ;
- les composés au niobium, par contre, ont un comportement très différent. Sur les figures II-20 et II-21, nous avons représenté les variations de capacité avec la température de $\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$ et $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$. Ces mesures ont été effectuées à la fréquence de 10 KHz, l'intensité du champ électrique étant de 100 V/cm.

Dans le cas des céramiques de $\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$ (figure II-20), un maximum de capacité est noté autour de -160°C , au réchauffement

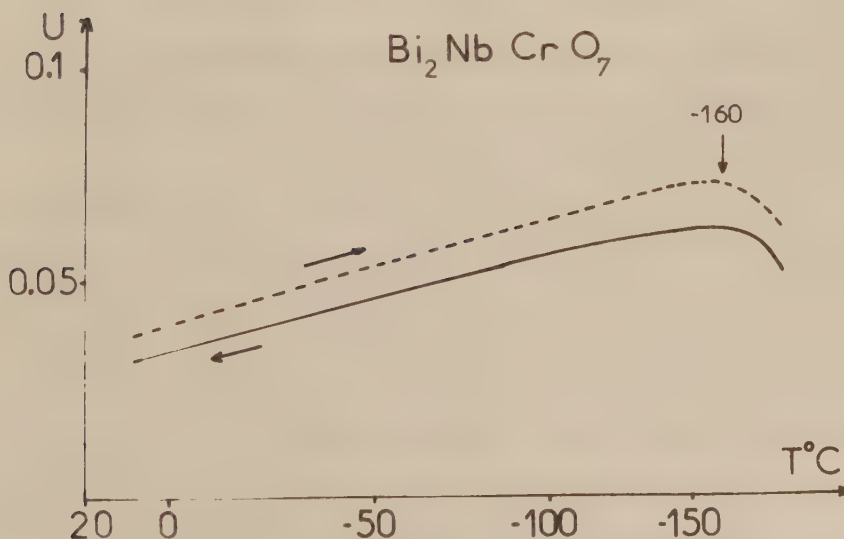


Figure II-20

$\text{Bi}_2\text{NbCrO}_7$: variation de la capacité avec la température (la tension U exprimée en volts est proportionnelle à la capacité).

comme au refroidissement. Au-dessus de cette température, la capacité de l'échantillon diminue très lentement.

Le pyrochlore $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ montre des variations similaires (figure II-21). Le maximum apparaît vers -60°C sur céramiques, et l'allure de la courbe est semblable.

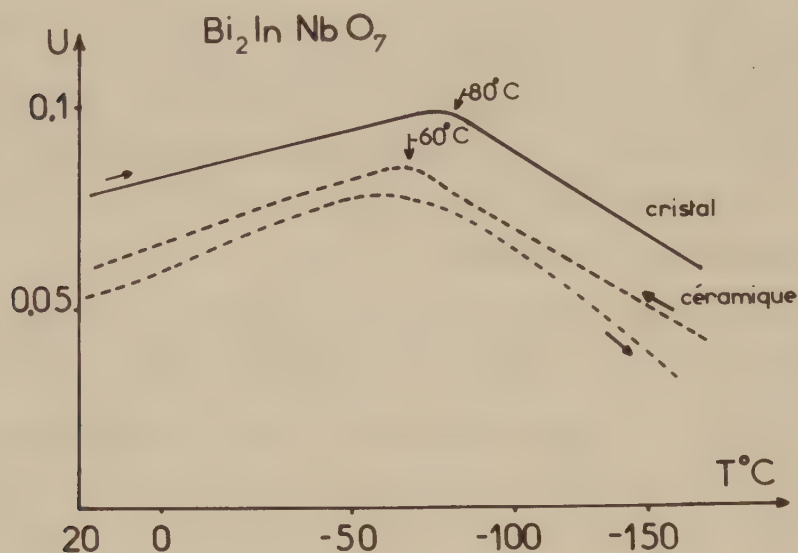


Figure II-21

$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$: variation de la capacité avec la température
(la tension U exprimée en volts est proportionnelle à la
capacité)

Une plaquette de 5 mm de dimensions montre un maximum vers -80°C , avec une constante diélectrique plus élevée que dans le cas d'une poudre (champ électrique appliqué selon l'axe 111).

Pour $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$, nos résultats sont en accord avec ceux précédemment publiés. Des maxima de capacité sont observés en basse température (vers -80°C sur céramiques, -105°C sur cristal, à la fréquence de 10 KHz). Ce travail n'a pu être mené sur $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$, les cristaux que nous avons préparés sont trop petits et les céramiques montrent de fortes pertes diélectriques à partir de 200°C .

Enfin, aucun des matériaux ne présentent de cycles d'hystérésis en basse température, les champs électriques appliqués

atteignant parfois 30 KV/cm.

Conformément aux résultats de G.I. GOLOVSHCHIKOVA, nous trouvons, lors de l'étude en fonction de la température, des maxima de constante diélectrique pour les pyrochlores $\text{BiM}^{\text{III}}\text{NbO}_7$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}$) qui peuvent être attribués à des changements de phase. Les phases "basse température" sont probablement antiferroélectriques, l'absence de cycles d'hystérésis et la faiblesse des constantes diélectriques vont en effet dans ce sens. On remarque aussi la disparition des maxima lors de la substitution du niobium par le tantale et l'antimoine. Nous avons déjà constaté cette évolution des propriétés diélectriques lors des substitutions identiques effectuées sur les ferroélectriques $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. Les transitions de phase des pyrochlores au bismuth peuvent donc être considérées comme "diffuses" du fait de leur comportement et de la faiblesse des phénomènes observés.

III - ETUDE CALORIMETRIQUE DES CHANGEMENTS DE PHASE

Les mesures de constante diélectrique et de polarisation spontanée constituent les techniques de base employées dans la recherche de nouveaux ferroélectriques. Ces moyens d'études nécessitent cependant des conditions rigoureuses dans la préparation des échantillons utilisés : les cristaux doivent avoir des dimensions suffisantes pour pouvoir accepter des électrodes, les céramiques doivent être non poreuses et peu conductrices. L'usage de l'analyse thermique différentielle (A.T.D.) par contre ne pose pas de problèmes quant à la préparation des échantillons. Cette technique nécessite en effet l'emploi de petites quantités de poudre. Sa facilité d'utilisation rend son usage très fréquent dans l'étude des ferroélectriques, et de nombreux travaux utilisant l'A.T.D. ont été publiés (voir par exemple G.M. LOIACONO, 1973).

3.1 Appareillage

De nombreux appareillages sont commercialisés; leurs performances dépendent, pour l'essentiel, de la conception de la cellule

de mesures. Nous avons, pour notre part, utilisé :

- un microanalyseur thermique différentiel BDL (Licence C.N.R.S.) constitué de trois petits creusets de platine. Des fils sont soudés sur ces creusets et les signaux ΔT et T sont enregistrés à l'aide d'un microvoltmètre ;
- un système thermoanalytique METTLER TA 2000 utilisant deux creusets. Ce système peut être couplé à un ordinateur.

Lors de nos expériences, nous avons pris comme échantillons de référence $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ lorsque la technique de mesures le nécessitait. Ce pyrochlore a l'avantage de présenter des propriétés calorifiques voisines de celles des matériaux étudiés.

3.2 Le pyrochlore ferroélectrique $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

Afin de compléter les résultats des études diélectriques, nous avons d'abord effectué des A.T.D. du pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. L'allure générale des courbes $\Delta T = f(T^\circ)$ obtenues est présentée en figure II-22.

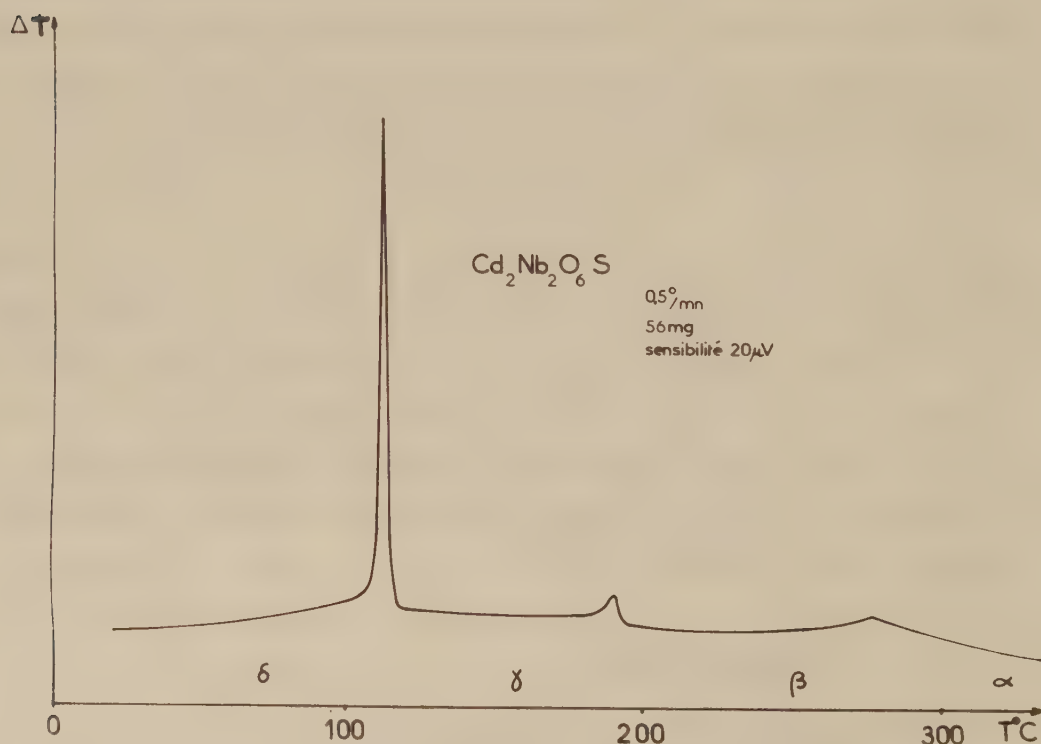


Figure II-22

Les changements de phase $\delta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$ y sont facilement décelés ; la chaleur de transition $\beta \rightarrow \alpha$ est par contre très faible.

De nombreux essais ont été tentés pour améliorer l'intensité des signaux détectés, en particulier celui de la transition ferroélectrique-paraélectrique ($\beta \rightarrow \alpha$). Nous avons fait varier les paramètres suivants : masse du composé dans la cellule, vitesse de variation de la température, sensibilité de l'enregistreur, vitesse de déroulement du papier, etc... Les résultats obtenus avec l'équipement METTLER sont regroupés sur le tableau II-B. Ces divers essais réalisés au réchauffement montrent une dispersion forte des résultats dans la mesure des énergies de transition.

D'autres essais menés avec l'A.T.D. BDL ont conduit à des résultats voisins. Avec cet appareillage, les mesures de chaleurs de transition ΔQ s'effectuent par comparaison avec des composés étalons. L'ensemble des résultats peut être résumé comme suit :

Transition $\delta \rightarrow \gamma$	$T = 113 \pm 1^\circ \text{ C}$	$\Delta Q = 570 \pm 100 \text{ cal/mole}$
transition $\gamma \rightarrow \beta$	$T = 193 \pm 1^\circ \text{ C}$	$\Delta Q = 78 \pm 10 \text{ cal/mole}$
transition $\beta \rightarrow \alpha$	$T = 286 \pm 5^\circ \text{ C}$	$\Delta Q = 8 \pm 1 \text{ cal/mole}$

Les températures de ces changements de phase endothermiques sont pointées au moment où le signal commence à dévier de la ligne de base. On note un léger écart de ces valeurs expérimentales par rapport aux résultats de la méthode diélectrique. Les deux premières transitions sont facilement détectables, alors que la transition ferroélectrique-paraélectrique est assez mal définie du fait de sa faible enthalpie de transition. Au refroidissement, une forte hystérèse thermique apparaît, abaissant ces températures d'une vingtaine de degrés.

La technique d'A.T.D. constitue donc un complément à l'étude diélectrique, puisque les transitions $\delta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$ sont plus faciles à observer, alors que la transition $\beta \rightarrow \alpha$, aisément repérable en étude diélectrique (maximum de ϵ' en fonction de la température) est ici marquée par une chaleur de transition très faible.

TABLEAU II-B

Cd₂Nb₂O₆S : résultats de l'étude par A.T.D.

Essai N°	Masse de l'échantillon	Sensibilité d'enregistrement	Variation de T°	Température et énergie de transition		
				$\delta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \alpha$
1	50,22 mg	50 μ V	10°/mm	112° C 444 cal/mole	192° C 89 cal/mole	285° C
2	17 mg	200 μ V 50 μ V 10 μ V	5°/mm 5°/mm 5°/mm	114° C 606 cal/mole	193° C 77 cal/mole	281° C 7 cal/mole
3	50,22 mg	50 μ V	5°/mm	114° C 668 cal/mole	193° C 67 cal/mole	291° C 9 cal/mole

Une étude calorimétrique de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, réalisée par J.P. AUFFREDIC du Laboratoire de Cristallochimie de RENNES, a été menée à l'aide d'un microcalorimètre de Calvet. Divers essais ont été effectués sur un échantillon de 0,8 g, en faisant varier les vitesses de réchauffement et de refroidissement. L'ensemble de ces essais est regroupé sur le tableau II-C. On note le bon accord sur la valeur de la température de transition $\delta \rightarrow \gamma$ et la forte hystérèse thermique qui apparaît au refroidissement sur les changements de phase $\delta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$.

TABLEAU II-C

Etude calorimétrique de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

Transition	Conditions expérimentales		θ_i	θ_f	ΔQ cal/mole
$\delta \rightarrow \gamma$	4°/h	CH	104,8	113,7	480
	4°/h	CH	104	116,6	560
	3,9°/h	CH	104,1	116,6	540
	3°/h	F	100,3	85	630
	2,3°/h	F	100,5	90,8	413
	2,5°/h	F	100,8	87,5	307
$\gamma \rightarrow \beta$	3,9°/h	CH	183,4	191,2	80
	5,5°/h	F	168	158	98
	5,3°/h	F	174	163,6	106

CH = Réchauffement

F = Refroidissement

θ_i = Température de début de phénomène (en degrés Celsius)

θ_f = Température de fin du phénomène (en degrés Celsius).

Les valeurs des énergies de transition sont plus dispersées, une valeur moyenne calculée donne :

$$\Delta Q_{\delta \rightarrow \gamma} = 488 \pm 150 \text{ cal/mole} \quad \text{et} \quad \Delta Q_{\gamma \rightarrow \beta} = 95 \pm 11 \text{ cal/mole}$$

La troisième transition $\beta \rightarrow \alpha$ est difficile à observer par cette technique. Un essai d'intégration du signal a conduit à une valeur $\Delta Q_{\beta \rightarrow \alpha}$ de 18 cal/mole.

L'ensemble des résultats présenté ne peut être considéré comme satisfaisant du point de vue quantitatif. Les valeurs d'énergie de transition trouvées ne sont en effet pas reproductibles. Cette dispersion des données est vraisemblablement due à des défauts d'homogénéité dans le matériau, et serait, sans doute, beaucoup moins importante si l'échantillon utilisé était monocristallin.

L'intérêt de la mesure précise des chaleurs de transition des ferroélectriques réside dans le fait que cette grandeur peut être reliée à d'autres propriétés du matériau. Il est bien connu que le changement d'entropie ΔS , le maximum de polarisation spontanée P_S obtenue en basse température, et la constante de Curie C sont reliés théoriquement par une relation du type $P_S^2 = 2 C \cdot \Delta S$. Celle-ci, déduite par E.T. JAYNES (1953) de la théorie thermodynamique de A.F. DEVONSHIRE est généralisable à tous les ferroélectriques. Son application présente cependant des difficultés pratiques du fait de la difficile détermination expérimentale des grandeurs P_S , C et ΔS . H.R. DANNER (1955), appliquant cette relation au pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, trouve une polarisation spontanée de $7,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, la valeur expérimentale de P_S le plus couramment admise étant $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

L'application de la relation de E.T. JAYNES à $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ ne conduit pas à des résultats satisfaisants pour le calcul de la polarisation spontanée. Les valeurs de la chaleur de transition $\beta \rightarrow \alpha$, et la constante de Curie, sont connues avec trop d'imprécisions. On doit cependant s'attendre à un ordre de grandeur de P_S voisin de celui de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

L'analyse thermique différentielle du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ a permis de confirmer le diagramme de phases établi par la méthode diélectrique (figure II-12).

- Les transitions de phase $\delta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$ sont très énergétiques, leur observation par A.T.D. ne présente donc pas de difficultés dans la gamme de température -100°C à $+300^\circ \text{C}$. En-dessous de -100°C , des problèmes de stabilité thermique de l'appareillage ne nous permettent pas d'explorer le diagramme.

- La transition $\beta \rightarrow \alpha$, très faiblement énergétique, est difficilement observable malgré la sensibilité de nos appareils. Les phénomènes de dérives du signal cachent souvent cette transition. Les autres paramètres expérimentaux (masse du composé, vitesse de chauffe, etc...) ont été analysés, mais aucun essai n'a conduit à des résultats très satisfaisants. La détermination de la température du changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$, à partir du maximum de constante diélectrique, constitue une méthode d'investigation beaucoup plus sûre. C'est donc aux résultats obtenus par cette méthode que nous nous référerons par la suite.

3.3 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: substitutions cationiques

Nous avons vu précédemment que les substitutions cationiques effectuées sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ n'étaient en général pas favorables du point de vue des propriétés diélectriques. La méthode d'A.T.D. pouvait donc se révéler préférable à la méthode diélectrique pour l'étude des substitutions cationiques.

Ce travail que nous exposons maintenant résulte d'une collaboration avec J. PANNETIER et J.Y. MOISAN.

3.3.1 Substitution sur le site (16d)

Les solutions solides $\text{Cd}_{2-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, avec $\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$, ont fait l'objet d'une étude par A.T.D. Les limites des domaines d'existence des phases pyrochlores dans ces différents systèmes sont portées sur le tableau II-D.

TABLEAU II-D

M^{2+}	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn
$\frac{\text{M}^{2+}}{\text{M}^{2+} + \text{Cd}^{2+}}$	1,6/2	0,5/2	0,3/2	0,3/2	0,2/2	0,2/2

D'une manière générale, la substitution $\text{Cd}^{2+}/\text{M}^{2+}$ affaiblit les propriétés diélectriques en faisant disparaître les phases ferroélectriques. L'analyse thermique différentielle de la solution solide $\text{Cd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ résume bien les résultats trouvés pour toutes les autres substitutions. L'avantage de ce système réside dans le fait que le zinc est le cation qui se substitue le plus facilement au cadmium, la substitution Cd/Zn s'effectuant jusqu'au composé formulé $\text{Cd}_{0,4}\text{Zn}_{1,6}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. L'évolution des transitions de phase est montrée sur la figure II-23.

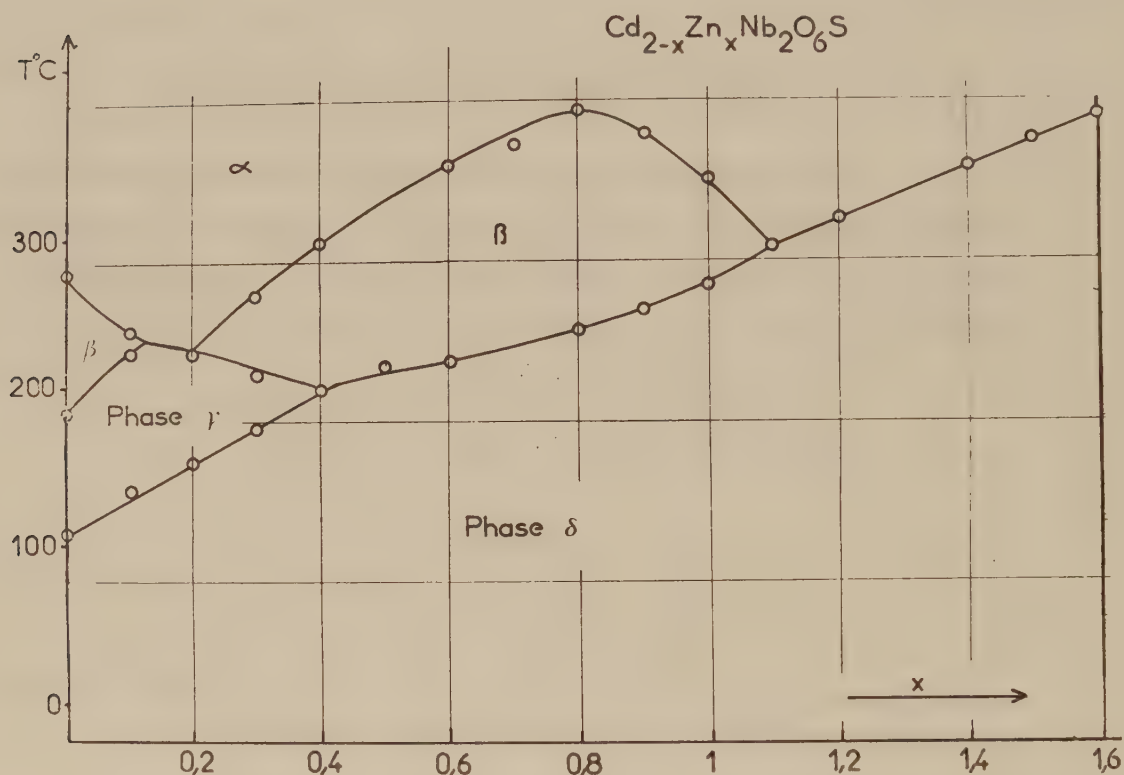


Figure II-23

Evolution des transitions de phase du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ - $\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$.

Elle possède plusieurs caractéristiques :

- à faibles taux de substitution en zinc, les quatre phases mises en évidence dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ coexistent. Le domaine de la phase β et la température de transition $\beta \rightarrow \alpha$ diminuent ;
- lorsque $x > 0,2$, la température de transition $\beta \rightarrow \alpha$ augmente. La

phase γ disparaît pour $x \approx 0,4$. Trois phases restent alors en présence jusqu'à $x = 1,1$. Au-dessus de cette valeur, les phases α et δ subsistent. Les chaleurs de transition étant du même ordre de grandeur que celles de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, il est difficile d'observer les transitions $\beta \rightarrow \alpha$ et $\gamma \rightarrow \beta$ peu énergétiques lorsqu'elles se trouvent au voisinage de $\delta \rightarrow \gamma$ beaucoup plus énergétique.

L'A.T.D. du composé $\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$, par exemple, présente un pic très intense à 270°C correspondant à la transition $\delta \rightarrow \beta$. La seconde transition $\beta \rightarrow \alpha$ est marquée par une légère ondulation de la courbe difficilement repérable. Nous l'avons située aux environs de 320°C .

L'influence du remplacement de Cd^{2+} par Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} sur les températures de transition a également été étudiée par A.T.D. Il y a un bon accord avec les mesures diélectriques (cf. figure II-16).

Le dédoublement de la transition $\beta \rightarrow \alpha$, lorsqu'on substitue un peu de magnésium, est aussi facilement observable. Nous donnons pour exemple la courbe $\Delta T = f(T^\circ)$ enregistrée pour le composé $\text{Cd}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ (figure II-24).

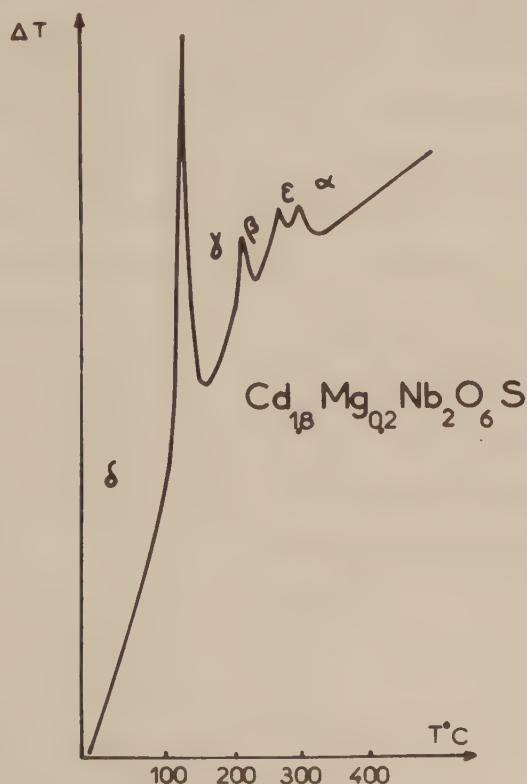
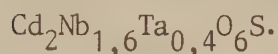


Figure II-24

Les trois transitions apparaissent à 118° C, 204° C et 292° C. Un autre changement de phase est visible à 264° C, indiquant l'existence d'une phase intermédiaire ϵ . On note aussi, sur cette courbe, la forte dérive en température de la ligne de base. Celle-ci, toujours présente lorsque l'on utilise les fortes sensibilités de l'enregistreur (10 μ V ou 25 μ V, pleine échelle), peut gêner la mesure des faibles chaleurs de transition.

3.3.2 Substitution sur le site (16c)

La substitution du niobium par le tantale s'effectue sans difficulté dans le pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. La décroissance des températures de transition est la caractéristique principale de cette substitution. On note aussi une diminution rapide des effets thermiques difficilement décelables au-delà de la composition



3.4 Pyrochlores du type $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{NbO}_7$

Nous avons cherché à confirmer nos résultats, et ceux de G.I. GOLOVSHCHIKOVA (1973), sur l'existence de transition de phase diffuse dans $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{NbO}_7$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{In}$). L'analyse thermique différentielle du pyrochlore $\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$ n'a pas montré d'accidents particuliers dans les courbes $\Delta T = f(T^\circ)$: ni chaleurs de transitions, ni variations de chaleurs spécifiques. Une diminution brutale du coefficient de dilatation linéaire de ce composé est pourtant signalée à -120° C. Comme pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, la distorsion de maille accompagnant le changement de phase est faible, et donc difficilement observable en A.T.D. Des manipulations menées sur $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$, $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ et $\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$ conduisent à un résultat identique, ce qui semble confirmer le caractère "diffus" des transitions de phase mises en évidence par la méthode diélectrique.

IV - DIFFRACTION DES RAYONS X

Il est généralement difficile, lorsque l'on synthétise de nouveaux pyrochlores, d'en obtenir des monocristaux ; l'étude cristallographique en est rendue plus délicate. Lorsque les matériaux appartiennent au système cubique, groupe spatial $Fd\bar{3}m$, la structure ne présente qu'un seul paramètre de position variable $x(48f)$, et dans ce cas, une étude sur poudre peut conduire à des résultats satisfaisants. Du fait des propriétés des pyrochlores que nous avons synthétisés, notre effort a porté principalement dans deux directions :

- pour les composés cubiques (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$), des enregistrements d'intensités de diffraction des rayons X ont été effectués et traités en vue d'affinement de leur structure ;
- pour les pyrochlores $Cd_2Nb_2O_6S$ et $Cd_2Nb_2O_7$, la présence des transitions de phase a nécessité l'étude de l'évolution de leur diffractogramme avec la température.

Avant de présenter les résultats cristallographiques, nous allons décrire brièvement les appareillages et les techniques d'enregistrement utilisés.

4.1 Techniques expérimentales

4.1.1 Conditions d'enregistrement. Traitement des résultats

Les échantillons sont soigneusement broyés, puis pressés sur une nacelle rectangulaire de plexiglass. Aucun phénomène de lissage n'a été observé dans la préparation de ces échantillons.

L'enregistrement des intensités diffractées s'effectue sur une baie de comptage SIEMENS. L'échantillon monté au centre d'une platine goniométrique CGR reçoit le faisceau de rayons X (rayonnement $K\alpha$ du cuivre) issu d'un monochromateur AEG à lame de quartz. Le faisceau diffracté est analysé par un compteur à scin-

tillations (scintibloc SIEMENS à cristal d'iodure de sodium dopé au thallium). Le compteur se déplace à vitesse de rotation constante ($0,05^\circ/\text{minute}$), l'intensité mesurée est imprimée toutes les minutes et l'ensemble de comptage est remis à zéro entre deux mesures.

Pour chaque composé, trois enregistrements sont effectués. Les intensités utilisées dans l'affinement des paramètres représentent la moyenne de ces trois mesures.

L'affinement de structure est mené à l'aide de deux programmes de moindres carrés, tous les deux écrits en langage FORTRAN IV.

- Le premier, nommé AFPYR, a été conçu par J. PANNETIER (Thèse, 1974) pour affiner les paramètres structuraux des composés pyrochlores cubiques. Les atomes peuvent être placés sur cinq sites 8b, 16c, 16d, 32e, 48f et chacun de ces sites peut contenir deux types ioniques. Les paramètres affinables sont les suivants :

SC : facteur d'échelle

B(8b), B(16c), B(16d), B(32e), B(48f) : facteurs de température isotropes

x(48f) : paramètre de position du site 48f

y(32e) : paramètre de position du site 32e

T(8b) et T(16d) : taux d'occupation des sites 8b et 16d.

- Le second, nommé MARYSE, écrit récemment par J. PANNETIER, H. L'HELGOUALCH et G. FONTENEAU (1975), est un programme général d'affinement de structure à l'aide des données de diffraction sur poudre.

Dans ces deux programmes, la fonction minimisée est $\omega(I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2$ et la pondération ω est calculée à partir de $\sigma = 10 + \sqrt{I_{\text{obs}}}$. Les facteurs de "reliabilité" R et R_w sont définis par :

$$R = \frac{\sum (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})}{\sum I_{\text{obs}}} \quad R_w = \left| \frac{\sum \omega (I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}})^2}{\sum \omega (I_{\text{obs}})^2} \right|^{1/2}$$

L'affinement peut être mené de la même manière à partir des facteurs de structure.

Les pics de diffraction dont les bases se chevauchent sont sommés et traités ensemble dans les programmes. Les facteurs de

diffusion atomiques sont ceux de D.T. CROMER et J.T. WABER (1965), à l'exception de celui de l'oxygène qui est dû à M. TOKONAMI (1965). Les corrections de dispersion anormale ont été effectuées à partir des tables de D.T. CROMER (1965). L'origine du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ a été choisie sur le cation B en site $\bar{3}m$ (origine B_0 conseillée par A.W. SLEIGHT).

4.1.2 Etude en température

Les pyrochlores $Cd_2Nb_2O_6S$ et $Cd_2Nb_2O_7$ présentant des transitions de phase, leur examen aux rayons X, en fonction de la température, s'avérerait nécessaire.

Ces études radiocristallographiques sur poudre ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à compteur CGR Théta 60 muni d'un monochromateur "avant" à lame de quartz et équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. La température étant fixée, un premier diffractogramme complet est enregistré à une vitesse de rotation du compteur de $0,25^\circ/\text{mn}$. Certaines réflexions sont ensuite analysées à vitesse de rotation plus faible ($0,05^\circ/\text{mn}$). L'erreur absolue sur la détermination des raies est estimée à $0,02^\circ$. Leur correction de déplacement est effectuée par comparaison avec un étalon (nitrate de plomb).

Les études en fonction de la température sont réalisées à l'aide d'un four CGR mis au point par BARRET et Coll. (1968) dont la fiabilité a été étudiée par D. LOUER (1973). Avant chaque enregistrement, on règle le centrage de l'échantillon et son parallélisme par rapport au faisceau.

Les manipulations s'effectuent sous atmosphère d'azote. Le repérage de la température se fait par l'intermédiaire d'un thermocouple "Chromel-Alumel" en contact avec l'échantillon (précision sur la température $\pm 2^\circ \text{C}$). L'étalon interne est du KCl, dont la loi de dilatation linéaire est bien connue (P.D. PATHAK, 1970).

Les études en-dessous de la température ambiante ont été réalisées, soit à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS équipé d'un cryostat MERIC (manipulation effectuée par M. ROUSSEAU et J.Y. GESLAND au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, LE MANS), soit sur notre équipement, à l'aide d'un cryostat mis au point par D. LOUER

(Manipulation réalisée par D. LOUER et G. MARSOLIER au laboratoire de Cristallographie, RENNES).

4.2 Résultats

4.2.1 Affinement de structure des pyrochlores cubiques

Les résultats de l'affinement de structure des pyrochlores $A_2B_2X_6X'$, présentés sur le tableau II-E, ont été obtenus en plaçant les atomes dans les positions suivantes du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$:

- les cations A en site (16d)
- les cation B en site (16c)
- les anions X' en site (8b), les anions X en site (48f).

Sur le tableau II-E figurent, pour comparaison, les valeurs trouvées par A.W. SLEIGHT (1968) sur le composé $Hg_2Nb_2O_7$. Dans le cas des pyrochlores $Hg_2M_2^{II}F_6O$, nous avons supposé une répartition statistique des anions O^{2-} et F^- sur les sites 8b et 48f.

Le nombre d'intensité observées varie entre 28 et 45. Plusieurs cycles d'affinement du facteur d'échelle, du paramètre de position $x(48f)$ et des facteurs de température isotropes $B(8b)$, $B(16c)$, $B(16d)$ et $B(48f)$ ont conduit à des facteurs R et R_w significatifs. On note que, si le paramètre de position anionique est assez bien défini (le chiffre entre parenthèses est l'écart-type sur ce paramètre), les facteurs d'agitation thermique anioniques sont souvent assez élevés.

Les résultats obtenus dans le cas du composé nommé " $Hg_2Cd_2F_6S$ " nécessitent quelques explications. Un premier affinement effectué en supposant une structure pyrochlore ordonnée conduit à des désaccords entre intensités observées et calculées ($R = 50 \%$, $R_w = 80 \%$). Si on désordonne les cations dans les sites 16d et 16c, l'accord est meilleur ($R = 19 \%$, $R_w = 20 \%$). Le résultat présenté sur le tableau II-E ($R = 7,1 \%$, $R_w = 11 \%$) considère un désordre à la fois sur les sites cationiques 16d-16c et anioniques 8b-48f. La valeur élevée du paramètre de position $x(48f) = 0,364$ nous a amené finalement à considérer ce composé comme une fluorine déficitaire.

TABLEAU II-E Pyrochlores $A_2B_2X_6X'$: Résultats des affinements de structure.

Composés	Nombre de I_{obs}	Nombre de hkl	R %	R_w %	$\chi(48f)$	B(8b)	B(16c)	B(16d)	B(48f)
$Hg_2Ni_2F_6S$	28	42	4,05	5,73	0,3152 (25)	$0,87 \pm 0,75$	$0,24 \pm 0,28$	$1,36 \pm 0,08$	$1,93 \pm 0,83$
$Hg_2Zn_2F_6S$	39	63	3,03	5,91	0,3210 (20)	$2,41 \pm 0,7$	$0,61 \pm 0,15$	$2,05 \pm 0,64$	$2,11 \pm 0,62$
$Hg_2Cu_2F_6S$	36	57	8,47	11,2	0,3122 (43)	$2,39 \pm 1,56$	$1,26 \pm 0,45$	$2,52 \pm 0,15$	$2,46 \pm 1,43$
$Hg_2Mn_2F_6S$	35	55	4,86	5,67	0,3185 (22)	$0,97 \pm 0,67$	$2,25 \pm 0,25$	$2,46 \pm 0,08$	$2,37 \pm 0,78$
$Hg_2Co_2F_6S$	35	55	5,28	7,77	0,3153 (33)	$2,80 \pm 0,88$	$1,59 \pm 0,27$	$2,05 \pm 0,1$	$1,98 \pm 0,78$
" $Hg_2Cd_2F_6S$ " pyrochlore	45	72	7,1	11	0,364 (6)	$0,45 \pm 4$	$3,2 \pm 0,36$	$3,8 \pm 0,43$	$2,14 \pm 0,8$
$Hg_2Ni_2F_6O$	40	64	7,93	10,4	0,3165 (42)	$1,5 \pm 2,6$	$0,57 \pm 0,3$	$1,67 \pm 0,09$	$2,02 \pm 1,03$
$Hg_2Zn_2F_6O$	40	64	10,1	11	0,3179 (41)	1,0 (fixé)	$2,07 \pm 0,94$	$1,66 \pm 0,09$	$1,63 \pm 0,99$
$Hg_2Co_2F_6O$	34	54	4,67	5,77	0,3194 (21)	0,5 (fixé)	$0,25 \pm 0,14$	$0,78 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,45$
$Hg_2Mg_2F_6O$	37	61	3,83	5,84	0,3194 (22)	$0, \pm 0,74$	$0, \pm 0,2$	$0,86 \pm 0,05$	$1,69 \pm 0,40$
$Cd_2Nb_2O_7$	36	59	2,44	3,39	0,3163 (14)	$1,56 \pm 1,18$	$0,76 \pm 0,09$	$1,01 \pm 0,08$	$1,15 \pm 0,33$
$Cd_2Nb_2O_6,9S_{0,1}$	38	61	4,35	6,60	0,3161 (26)	$2,75 \pm 1,42$	$0,43 \pm 0,10$	$1,61 \pm 0,13$	$2,20 \pm 0,48$
$Cd_2Nb_2O_6,7S_{0,3}$	36	58	4,25	6,8	0,3081 (31)	$0,68 \pm 0,7$	$0,93 \pm 0,14$	$1,59 \pm 0,17$	$2,73 \pm 0,66$
* $Hg_2Nb_2O_7$	26	63	3,1	4,49	0,323 (2)	0,2 (fixé)	$0,5 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,8$

* Obtenu par A.W. SLEIGHT (1968)

Le calcul mené dans ce cas conduit aux valeurs $R = 11,7 \%$ et $R_w = 15,6 \%$, $B(\text{cations}) = 3,5 \pm 0,28$; $B(\text{anions}) = 2,66 \pm 1,1$, avec un taux d'occupation anionique de 0,875. L'ensemble des résultats ne permet donc pas de trancher entre ces deux hypothèses.

L'affinement de structure du pyroniobate de cadmium conduit à une valeur $x(48f) = 0,316$. Ce composé avait déjà été étudié par F. JONA et Coll. (1955) qui trouvait approximativement $x = 0,305$, sans préciser un choix d'origine, ce qui peut s'interpréter de deux manières :

$$\begin{array}{ll} x_{B_o} = 0,305 \text{ (origine } B_o) & \text{cation B en site } \bar{3}m \\ x_{O_o} = 0,320 \text{ (origine } O_o) & \text{anion X' en site } \bar{4}3m. \end{array}$$

Nos résultats, récemment confirmés par F. BRISSE (1972), montrent bien que la seconde interprétation est seule correcte.

Un affinement de structure des pyrochlores Bi_2CrNbO_7 et Bi_2InNbO_7 a aussi été tenté à partir d'enregistrements de diffractogrammes de poudre. Le paramètre de position anionique $x(48f)$ de départ a été fixé à 0,33 (valeur trouvée par F. ABRAHAM dans $Bi_2Ru_2O_7$, 1975) et se stabilise autour de cette valeur en fin d'affinement. Malheureusement, l'accord entre les intensités observées et calculées est très mauvais ($R = 14 \%$, $R_w = 23 \%$) et la structure ne peut être considérée comme résolue.

Remarque : L'étude en spectroscopie Mossbauer de Bi_2FeNbO_7 , effectuée par F. VARRET (Département de Physique du Centre Universitaire, LE MANS) a permis de déterminer l'éclatement quadrupolaire ΔE_Q . Dans un article général sur les pyrochlores, Y. CALAGE et J. PANNETIER (1976) relie ΔE_Q au gradient de champ électrostatique existant au niveau du site 16c et au paramètre de position anionique $x(48f)$. L'utilisation de leurs résultats conduit, pour Bi_2FeNbO_7 , à la valeur de 0,322 pour ce paramètre structural.

4.2.2 Etude en fonction de la température

4.2.2.1 Le composé $Cd_2Nb_2O_6S$

La mise en évidence de phases ferroélectriques dans le pyrochlore $Cd_2Nb_2O_6S$ nous a conduit à faire une étude cristallo-

graphique en faisant varier la température. Un échantillon de ce composé, intimement mélangé à du chlorure de potassium, est examiné aux rayons X en fonction de la température, selon la méthode précédemment décrite.

Nous présentons sur la figure II-25 l'évolution des pics de diffraction 400, 622 et 444. De l'ensemble de l'étude des diffractogrammes, on tire les renseignements suivants :

- dans la phase δ ($T < 106^\circ \text{ C}$), on note un dédoublement des pics h00 (ex : 400 sur la figure II-25) et hkk (h et k pairs) (ex : 622) du pyrochlore cubique. Les pics de diffraction hhh (ex : 444) restent simples. Ce dédoublement, difficilement observable à température ambiante, est très marqué aux environs de $80-90^\circ \text{ C}$, puis disparaît vers 109° C . La nouvelle maille, distorsion de la maille cubique, a pu être indexée dans un système quadratique ($c < a$) ;
- dans la phase γ , les diffractogrammes évoluent : les pics h00 (ex : 400) restent simples, les pics hkk (ex : 622) et hhh (ex : 444) sont faiblement dédoublés. Le diffractogramme enregistré à 169° C montre clairement ce dédoublement dans le cas du pic 444. L'indexation des diffractogrammes de cette phase γ dans le système rhomboédrique est possible. L'écart à la symétrie cubique est très faible (à 169° C $a = 10,657 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,17^\circ$).
- Au voisinage du changement de phase $\gamma \rightarrow \beta$ (par exemple, le diagramme enregistré à $T = 196^\circ \text{ C}$ de la figure II-25), on n'observe plus de dédoublement. Cependant, lorsqu'on élève la température, il y a à nouveau une faible déformation des pics h00 (ex : 400 à 281° C). Une indexation des diffractogrammes dans le système quadratique ($c > a$) conduit à des résultats satisfaisants.
- Dans la phase α , le diagramme de diffraction ne présente plus aucun écart à la symétrie cubique.

L'ensemble de cette étude montre que l'apparition des phases ferroélectriques s'accompagne de déformations de la maille en général très faibles. La variation du volume de la maille avec la température est pratiquement nulle dans le domaine $20^\circ \text{ C} - 400^\circ \text{ C}$.

Nous avons représenté sur la figure II-26a les variations de "l'éclatement" $\Delta\theta$ du pic de diffraction 400 avec la température,

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

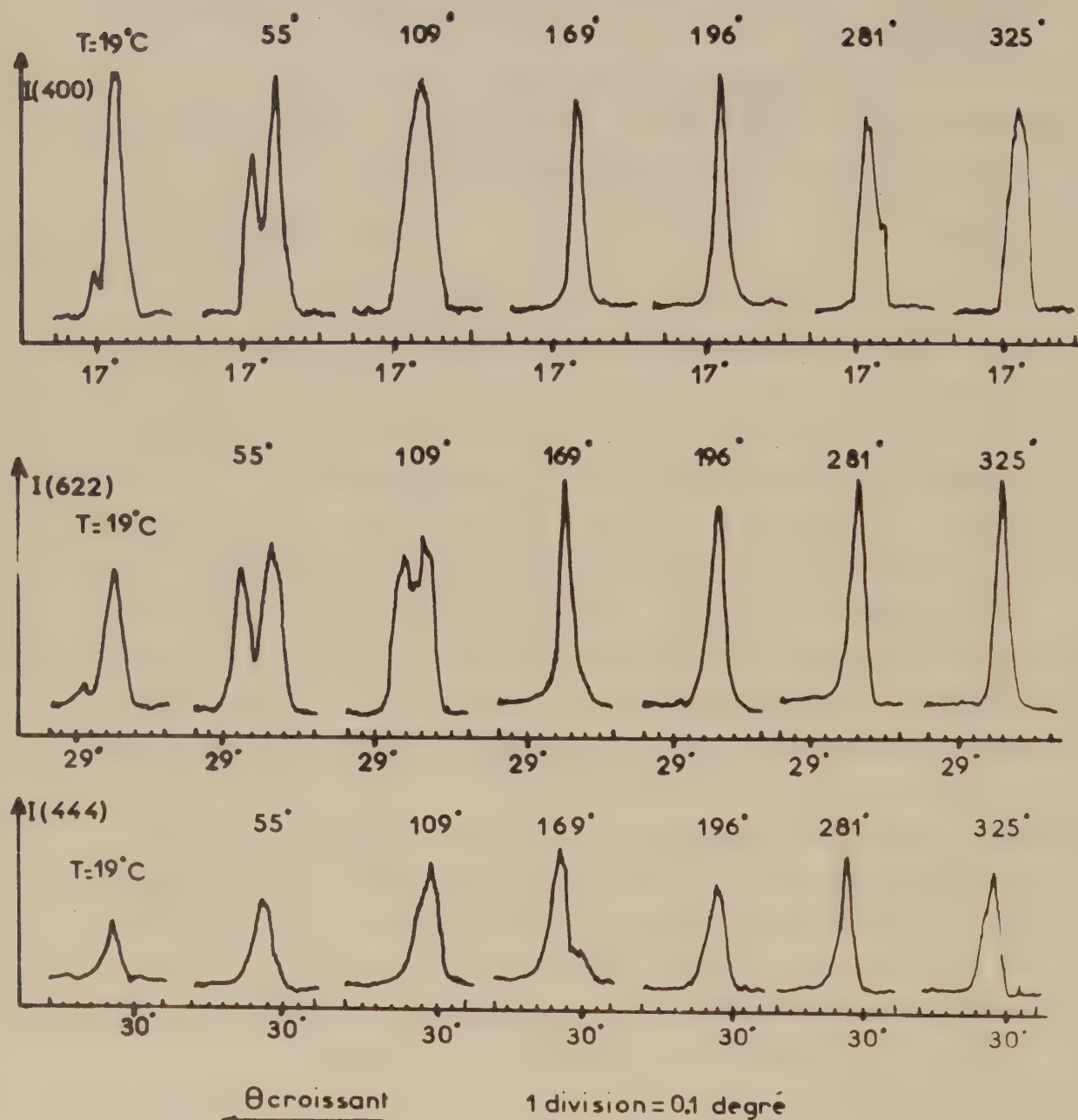


Figure II-25

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: évolution du profil des pics (400), (622) et (444) dans les phases δ ($T = 19^\circ$ et 55°C), β ($T = 169^\circ\text{C}$), γ ($T = 281^\circ\text{C}$) et α ($T = 325^\circ\text{C}$) et au voisinage des changements de phase.

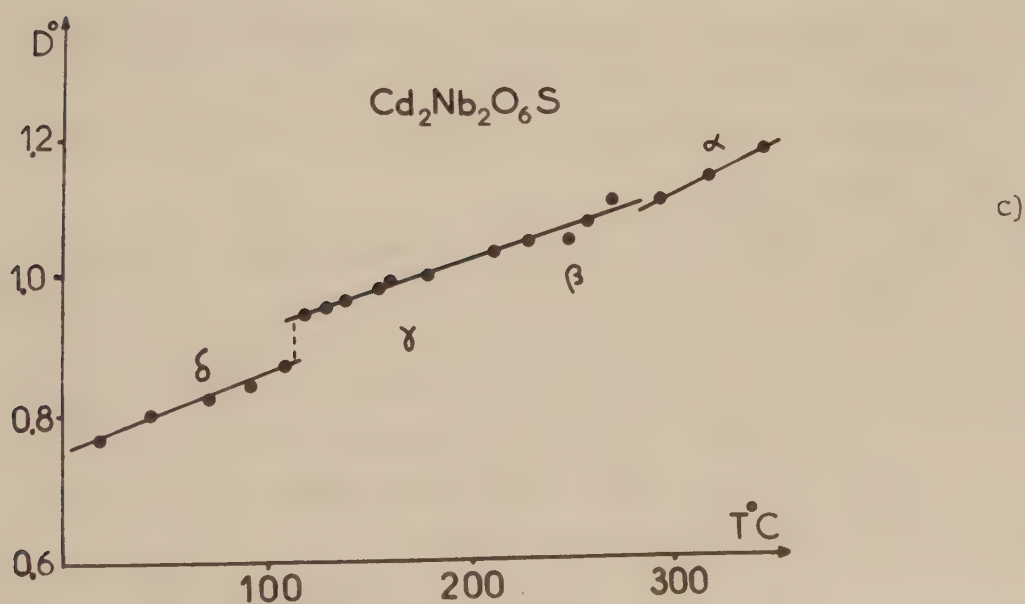
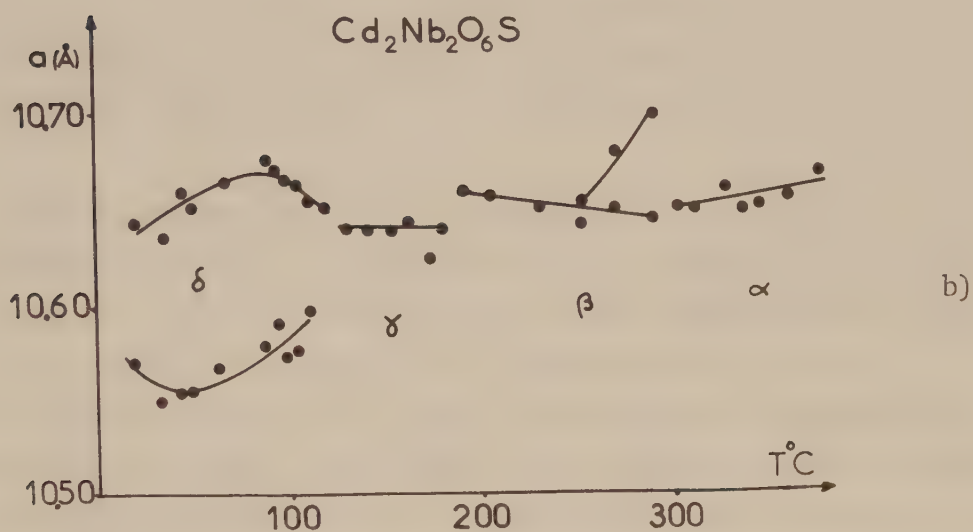
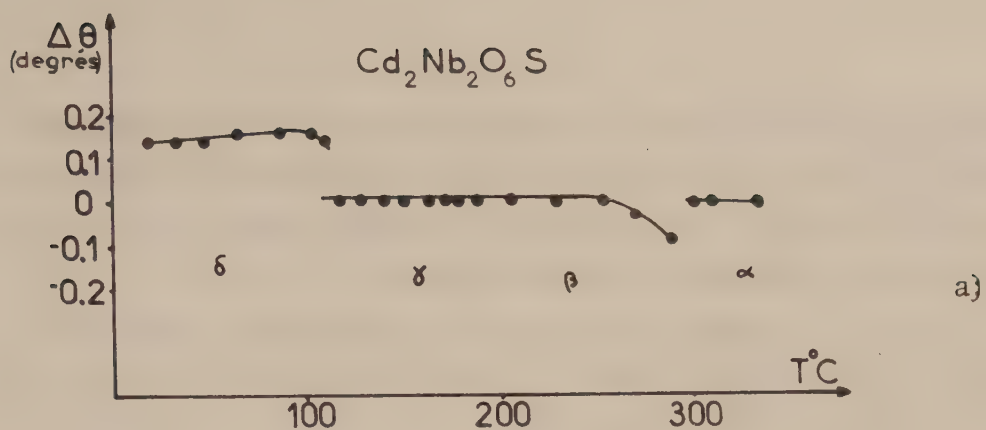


Figure II-26

Variation avec la température de : a) l'éclatement $\Delta\theta$ du pic de diffraction 400 b) des paramètres de maille correspondants c) de la distance angulaire $D = \theta(444)$ de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ - $\theta(400)$ de KCl

ainsi que l'évolution des paramètres de mailles correspondants (figure II-26b). Cette courbe, de par l'imprécision de mesures des paramètres calculés ($\Delta a = 0,02 \text{ \AA}$), n'a qu'une valeur qualitative. Elle amène cependant quelques remarques :

- La phase δ présente une déformation probablement quadratique. A température ambiante, cette distorsion est difficilement observable, les paramètres de maille seraient : $c = 10,568 \text{ \AA}$, $a = 10,645 \text{ \AA}$, $c/a = 0,993$. Ce résultat confirme ceux de J.Y. MOISAN (1971) lors de l'étude cristallographique du système $\text{Cd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. Cette distorsion de maille est maximale vers 80° C et disparaît lors de la transition $\delta \rightarrow \gamma$.
- Dans la phase β , le dédoublement du pic 400 est aussi observé. Le rapport des paramètres c/a est supérieur à 1, il peut atteindre la valeur 1,005 pour des températures voisines de 270° C .

D'autres informations plus précises sont obtenues en comparant la dilatation respective de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et de l'étalon KCl. Nous avons porté sur la figure II-26c l'évolution, avec la température, de la distance angulaire D séparant le pic 444 de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ ($\theta = 30^\circ 18$ à 20° C) et le pic 400 de KCl ($\theta = 29^\circ 40$ à 20° C).

- La comparaison de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et de KCl montre que la dilatation du pyrochlore est très faible entre 20° C et 400° C . Sur la figure, la croissance de D est due, pour l'essentiel, à l'augmentation de volume de l'étalon interne.
- Deux accidents apparaissent dans les variations de cette distance D . Le premier, au voisinage de la transition $\delta \rightarrow \gamma$, se traduit par une augmentation de D ce qui entraîne une diminution du volume de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, la contraction correspondante du paramètre a est d'environ $0,019 \text{ \AA}$. Le second, vers 280° C , beaucoup plus faible, correspond à une diminution de D , donc à une faible augmentation de volume au voisinage du changement de phase $\beta \rightarrow \alpha$.

4.2.2.2 Le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Nous avons cherché une confirmation des études cristallographiques antérieures sur le pyroniobate de cadmium (F. JONA, 1955 ; D.G. DEMUROV, 1971). Des diffractogrammes d'échantillons de poudre,

enregistrés à -180°C et -113°C , n'ont révélé ni dédoublement de pics de diffraction, ni écart à la symétrie cubique. Nous n'avons donc pu confirmer l'hypothèse de F. JONA, à savoir l'existence d'une faible déformation quadratique ($c/a = 1,0005$) d'un monocristal dans la phase ferroélectrique située en-dessous de -88°C .

Nous avons remarqué un élargissement des pics 800 et 444 d'environ 20 %. On note aussi une augmentation d'intensité des pics hhl (h et l impairs) conformément aux résultats antérieurs. La décroissance du paramètre de maille ($a = 10,363\text{ \AA}$ à $T = -113^{\circ}\text{C}$) est conforme aux résultats de D.G. DEMUROV. L'ensemble de ces données reste cependant difficile à interpréter.

Les recherches sur l'origine de la ferroélectricité dans les pyrochlores sont donc actuellement considérablement gênées par la difficulté de préciser les caractéristiques des distorsions de maille. Ces problèmes expliquent que peu d'auteurs s'y soient intéressés. Nous développerons au chapitre suivant une méthode générale d'investigation faisant appel aux conditions de symétrie des phases ferroélectriques. Cette méthode, appliquée à la structure pyrochlore, nous donnera de précieux renseignements sur la nature de ces phases.

V - ETUDE DILATOMETRIQUE

5.1 Rappels

Les variations des paramètres cristallins d'un solide avec la température constituent une donnée essentielle dans la connaissance de ses transitions de phase. Dans le cas des ferroélectriques, l'apparition de la polarisation spontanée est accompagnée aussi d'une "contrainte" spontanée. La détermination de cette contrainte au changement de phase s'obtient généralement par diffraction des rayons X sur les cristaux, mais cette méthode peut se révéler insuffisante si les variations de volume attendues sont trop faibles. L'étude de la dilatation des matériaux avec la température, couplée à la diffraction des rayons X, peut alors fournir des renseignements précieux. Du fait de leur grande sensibilité, les mesures dilatométriques sont très utilisées dans l'analyse des transitions de phase des solides. Cette technique a été employée pour divers matériaux, notamment :

- les ferroélectriques, surtout les composés à structure perovskite (par exemple, BaTiO_3 étudié par G. SHIRANE et A. TAKEDA, 1952) ;
- les antiferroélectriques (par exemple, PbZrO_3 étudié par E. SAWAGUCHI, en 1951 et L. GOULPEAU, 1970) ;
- les ferroélastiques (par exemple, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ étudié par J.C. TOLEDANO en 1975).

La difficulté de caractériser les distorsions cristallographiques de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ au moyen des rayons X nous a amené à utiliser des techniques dilatométriques. Cela a nécessité la mise au point d'un appareillage que nous allons décrire. Nous présenterons ensuite les essais effectués avec divers matériaux et les résultats obtenus pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

5.2 Appareillage dilatométrique *

Divers types de dilatomètres sont employés, selon que l'on utilise des méthodes de mesures absolues ou différentielles. Nous avons, pour notre part, travaillé avec un dilatomètre différentiel commercialisé par la Société ADAMEL (dilatomètre du type DHT 60), dont le porte-échantillon est représenté sur la figure II-27.

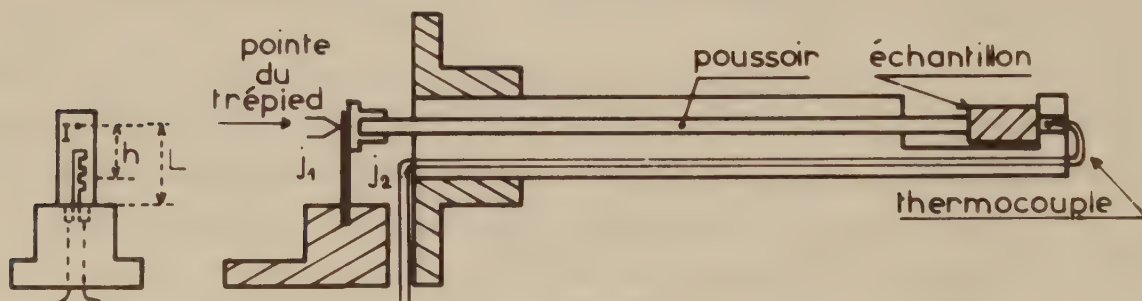


Figure II-27

* Nous remercions Monsieur J.Y. LE TRAON, Ingénieur au C.N.E.T. de LANNION qui nous a fourni les jauges et nous a conseillé dans l'élaboration du montage.

Ce support est constitué d'un cylindre d'alumine comportant deux alésages : l'alésage situé à la partie supérieure contient le poussoir en alumine, l'autre sert au passage du thermocouple. Les échantillons de forme cylindrique ou parallélépipédique sont placés à une extrémité du support. Le poussoir transmet leur variation dimensionnelle à un coulisseau situé à l'autre extrémité.

Dans le montage commercialisé, le déplacement du coulisseau est transmis à la pointe d'un trépied optique supportant un miroir réfléchissant un faisceau lumineux. On enregistre alors le déplacement de ce faisceau à l'aide d'une cellule photoélectrique. Les amplifications du déplacement sont, avec ce type de montage, de l'ordre de 1000 à 1500. Celles-ci, insuffisantes pour observer les transitions de phases qui nous intéressent, nous ont amené à concevoir un autre système de détection utilisant des jauges de contraintes.

Les jauges que nous avons employées, non encore commercialisées, sont des résistances formées d'une couche mince déposée sur un film de mylar. La résistance de ces jauges, de quelques milliers d'ohms, varie selon la loi $\frac{\Delta R}{R} = k\varepsilon$ où ε est la contrainte longitudinale et k le coefficient de la jauge ($k = 30$ dans notre cas).

Les jauges sont placées au contact du coulisseau et maintenues dans cette position à l'aide du trépied optique du dilatomètre (figure II-27). Dans ce cas, la relation entre le déplacement du piston Δl et la variation de résistance des jauges ΔR s'écrit :

$$\frac{\Delta R}{R} = k\varepsilon = 3 \frac{k e h}{2 L^3} \Delta l$$

où e est l'épaisseur du film de mylar, L la longueur de l'encastrement au point de liaison avec le coulisseau (point I sur la figure II-27) et h la distance de ce même point au centre de la couche mince.

Nous arrivons donc, par cette méthode, à mesurer un faible déplacement Δl en enregistrant les variations de résistance ΔR . Celles-ci sont obtenues à l'aide du montage de la figure II-28.

Dans ce montage, nous utilisons deux jauges de contrainte J_1 et J_2 montées dos à dos (l'une en "dilatation", l'autre en "contraction"). Ces deux jauges constituent deux bras d'un pont de

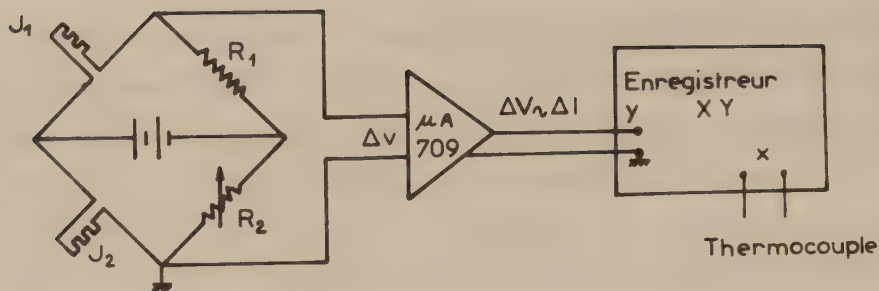


Figure II-28

Wheastone, les deux autres bras étant formés d'une résistance fixe R_1 et d'une résistance variable R_2 , convenablement choisies. L'équilibrage du pont de Wheastone est réalisé à 20°C , à l'aide de la résistance R_2 . Lorsqu'on élève la température, la tension ΔV est proportionnelle à la variation de résistance des jauges ΔR . Cette tension est amplifiée 100 fois à l'aide d'un amplificateur opérationnel $\mu A 709$, et envoyée sur la voie verticale Y d'un enregistreur XY. Si le thermocouple mesurant la température de l'échantillon est relié à la voie horizontale X, on obtient directement les courbes ΔV et Δl en fonction de la température.

L'intérêt d'introduire deux jauges de contrainte dans le montage réside dans le fait qu'on évite, par cette méthode, la dérive du signal provoquée par l'échauffement des jauges lors du passage du courant ($i < 500 \mu\text{A}$).

Cette méthode d'enregistrement direct des variations de volume de l'échantillon avec la température est très agréable d'emploi ; elle nécessite cependant de nombreux étalonnages du fait de la connaissance approchée des caractéristiques des jauges de contrainte.

L'ensemble support d'échantillon et jauges de contrainte constitue un dilatomètre différentiel utilisable sous atmosphère contrôlée, entre 20°C et 1400°C . Des montées linéaires de température sont obtenues à l'aide d'une programmation du four, les vitesses de variation à l'échauffement et au refroidissement sont de l'ordre de $10^\circ/\text{heure}$.

5.3 Etalonnage du dilatomètre

Nos premiers essais ont porté sur l'étude des perovskites BaTiO_3 (ferroélectrique si $T < 120^\circ \text{C}$) et PbZrO_3 (antiferroélectrique lorsque $T < 228^\circ \text{C}$). Des échantillons de poudre, de forme cylindrique, de longueur 15 mm, ont été préparés par frittage, selon les techniques classiques. Les variations de la longueur de l'échantillon avec la température, analysées avec notre dilatomètre, sont conformes aux résultats antérieurs : faible contraction à 120°C dans le cas de BaTiO_3 , forte dilatation à 228°C dans le cas de PbZrO_3 . Ces températures de transition sont obtenues au réchauffement, pour des vitesses de montée de 10 à $15^\circ/\text{heure}$.

Nous avons poursuivi les tests en reprenant le travail de L. GOULPEAU (1970) sur la dilatation de PbZrO_3 . Ce travail avait été effectué à l'Institut des Semi-Conducteurs de LENINGRAD, sur un dilatomètre différentiel de haute sensibilité (amplification 7000). Deux transitions de phase étaient trouvées au refroidissement dans le zirconate de plomb, à 220°C et 230°C , avec apparition d'une phase ferroélectrique entre ces températures. Nous avons repris cette étude à partir des mêmes échantillons, ce qui constituait pour notre montage un excellent test comparatif. Les variations de la tension ΔV recueillie (proportionnelle à Δl) avec la température sont présentées sur la figure II-29.

On remarque, sur cette figure, l'existence d'une forte dilatation de l'échantillon lors du réchauffement, qui se situe vers 228°C . Au refroidissement, on observe une dilatation ($T = 236^\circ \text{C}$) suivie d'une contraction ($T = 229^\circ \text{C}$), qui correspondent aux changements de phase paraélectrique $\rightarrow$ ferroélectrique $\rightarrow$ antiferroélectrique. Les valeurs relatives $\Delta l/l$, calculées à partir des courbes enregistrées au refroidissement, sont de -17.10^{-4} pour la transition à 229°C , et de $+4.10^{-4}$ pour celle à 236°C . Ces résultats, en parfait accord avec ceux de L. GOULPEAU, montrent la fiabilité de notre appareillage, tant du point de vue température que du point de vue variation de volume aux transitions de phase.

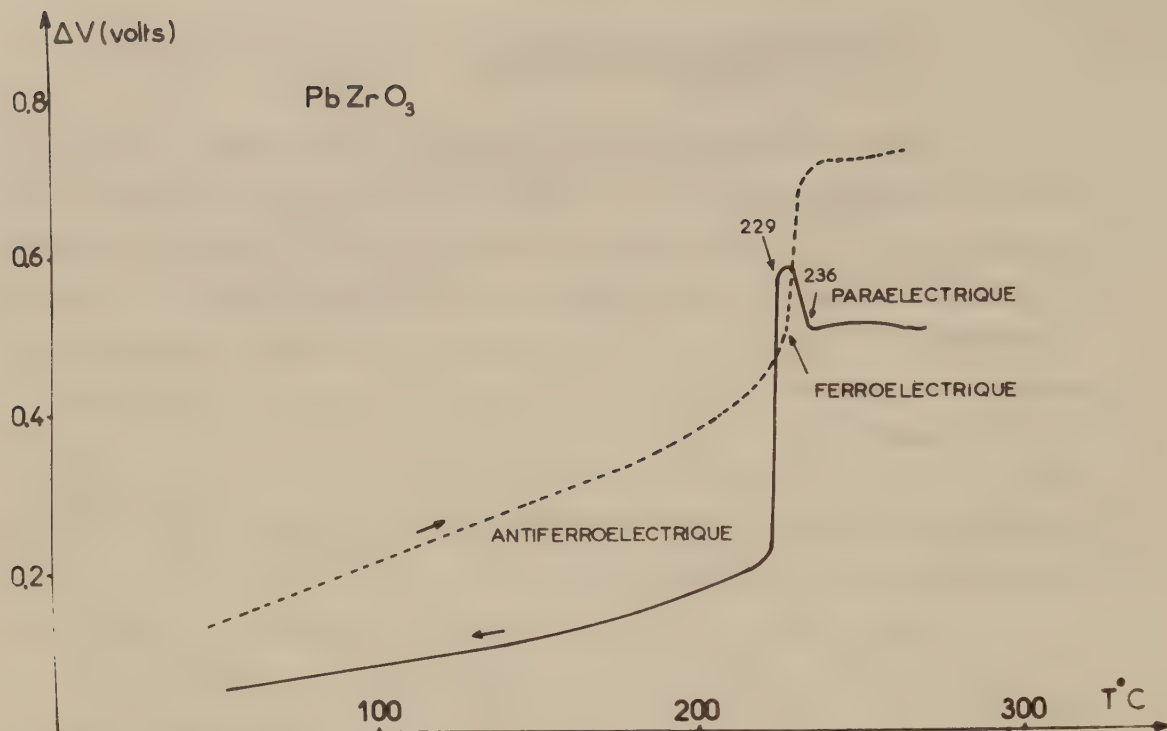


Figure II-29

PbZrO_3 : étude dilatométrique.

La sensibilité de notre dilatomètre est de 15 mV par micron. Avec les calibres d'enregistrement couramment employés (10 à 40 mV/cm) on arrive à un rapport d'amplification Δl enregistré / Δl réel variant entre 15000 et 3750.

L'inconvénient de ce dilatomètre différentiel réside dans le fait qu'il ne peut mesurer les faibles coefficients de dilatation absolue. L'obstacle principal est l'emploi de jauges de contrainte qui s'échauffent et "dérivent" avec le temps lorsqu'elles sont traversées par un courant, même faible. Compte tenu de la dilatation du porte-échantillon en alumine, nous ne pouvons avoir qu'un aperçu qualitatif de la dilatation ou de la contraction du matériau. Pour ce genre de mesures, des dilatomètres sont couramment commercialisés.

Cet appareil va donc nous servir essentiellement à détecter des changements de phase et à apprécier les variations de volume correspondantes.

5.4 Résultats

5.4.1 Changements de phase dans KCdF_3 *

Nous avons mis en évidence, dans la perovskite fluorée KCdF_3 , deux changements de phase à 194°C et 212°C , par les techniques expérimentales déjà décrites (A.T.D., diffraction des rayons X, dilatométrie). Nous présentons ici les résultats obtenus par ces deux dernières méthodes.

L'étude de KCdF_3 , par diffraction X, a été menée à l'aide d'un four du type BARRET, suivant un mode opératoire déjà décrit. Le composé KCdF_3 , orthorhombique à température ambiante, devient cubique au-dessus de 212°C . Nous présentons sur la figure II-30 les variations des paramètres de maille a et b avec la température.

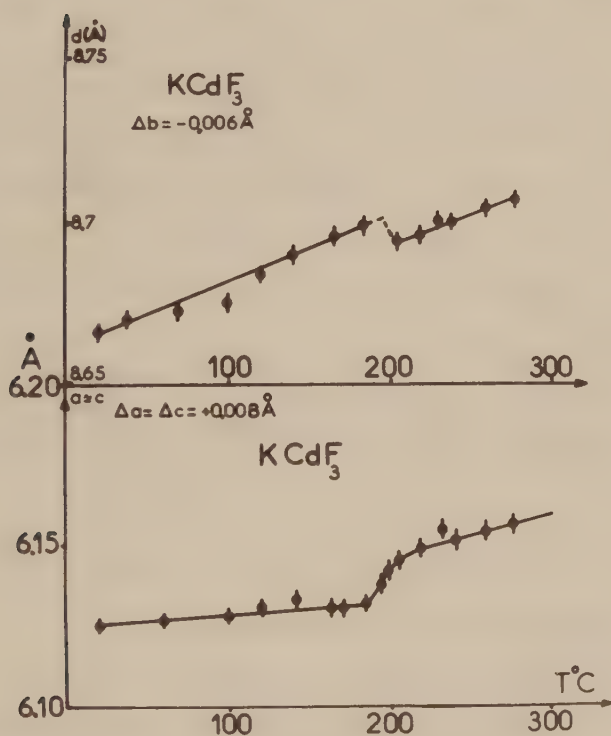


Figure II-30

* Ce travail original résulte d'une collaboration avec J.Y. GESLAND et M. ROUSSEAU du Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de la Faculté des Sciences du MANS.

Le changement de phase est marqué par une contraction de l'axe 010 ($\Delta b \approx -0,006 \text{ \AA}$) et une dilatation des axes 100 et 001 ($\Delta a \approx \Delta c \approx +0,008 \text{ \AA}$). La transition de phase à 194° C n'est pas observée par cette méthode.

Les mesures dilatométriques sont menées sur un monocristal préparé par J.Y. GESLAND. Le cristal, de forme parallélépipédique ($12 \times 9,6 \times 8,1 \text{ mm}$) est orienté selon les axes 100, 010 et 001, et sa dilatation est mesurée selon ces axes. Le cristal étant légèrement hygroscopique, les manipulations sont réalisées sous atmosphère d'azote ; la vitesse d'élévation de la température est de $10^\circ/\text{heure}$. La figure II-31 rassemble les courbes observées.

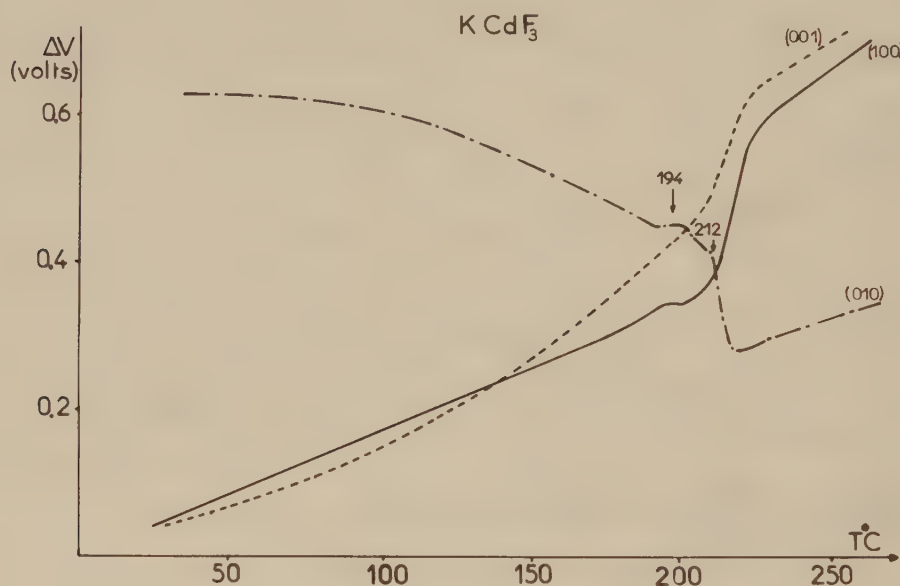


Figure II-31

KCdF₃ : étude dilatométrique sur cristal.

Sur ces trois enregistrements, on note la présence de deux transitions de phase à 194° C et 212° C déjà observées en A.T.D. Selon les axes 100 et 001, on note l'existence d'une forte dilatation aux environs de 212° C . La courbe enregistrée selon l'axe 010 présente deux accidents : le premier marqué par une faible dilatation ($T \approx 194^\circ \text{ C}$) le second par une forte contraction (212° C).

Le calcul des variations de dimensions des trois axes, à la transition de phase supérieure, est résumé sur le tableau II-F.

TABLEAU II-F

KCdF₃ : Résultats de l'étude dilatométrique

Orientation	Paramètre	Longueur du cristal	$\frac{\Delta l}{l}$	Variation du paramètre
axe 100	a	12,04 mm	$+12.10^{-4}$	$\Delta a = +0,007 \text{ \AA}$
axe 010	b	9,6 mm	-8.10^{-4}	$\Delta b = -0,007 \text{ \AA}$
axe 001	c	8,1 mm	$+11.10^{-4}$	$\Delta c = +0,006 \text{ \AA}$

Sur ce tableau, Δa , Δb , Δc représentent les variations de dimensions des paramètres a, b, c lors de la transition de phase, et $\frac{\Delta l}{l}$ la variation relative de longueur du cristal.

On note le bon accord qui existe entre ces résultats et ceux obtenus par diffraction des rayons X. La haute sensibilité de notre dilatomètre permet aussi la mise en évidence du changement de phase à 194° C. Ce changement structural correspond probablement au passage orthorhombique → quadratique. Il est impossible à détecter par diffraction des rayons X ; en effet, les paramètres a et c, qui deviendraient égaux lors de cette transition, sont trop proches pour être séparés par cette technique.

La présentation de ce travail sur les changements de phases de KCdF₃ montre que la méthode dilatométrique peut se révéler très sensible, et constitue une technique complémentaire de la diffraction des rayons X.

5.4.2 Changements de phase dans Cd₂Nb₂O₆S

L'étude dilatométrique de Cd₂Nb₂O₆S a été menée sur des échantillons frittés de forme cylindrique, de longueur 11,5 mm. On prépare tout d'abord le composé Cd₂Nb₂O₆S, puis la poudre obtenue est pastillée et frittée à 1000° C sous atmosphère d'argon, dans un tube de silice scellé.

La figure II-32 montre les variations de longueur d'un échantillon avec la température. Cette manipulation a été réalisée dans les conditions suivantes : au réchauffement, pour des vitesses de variation de température de $10^\circ/\text{heure}$, et sous atmosphère d'azote.

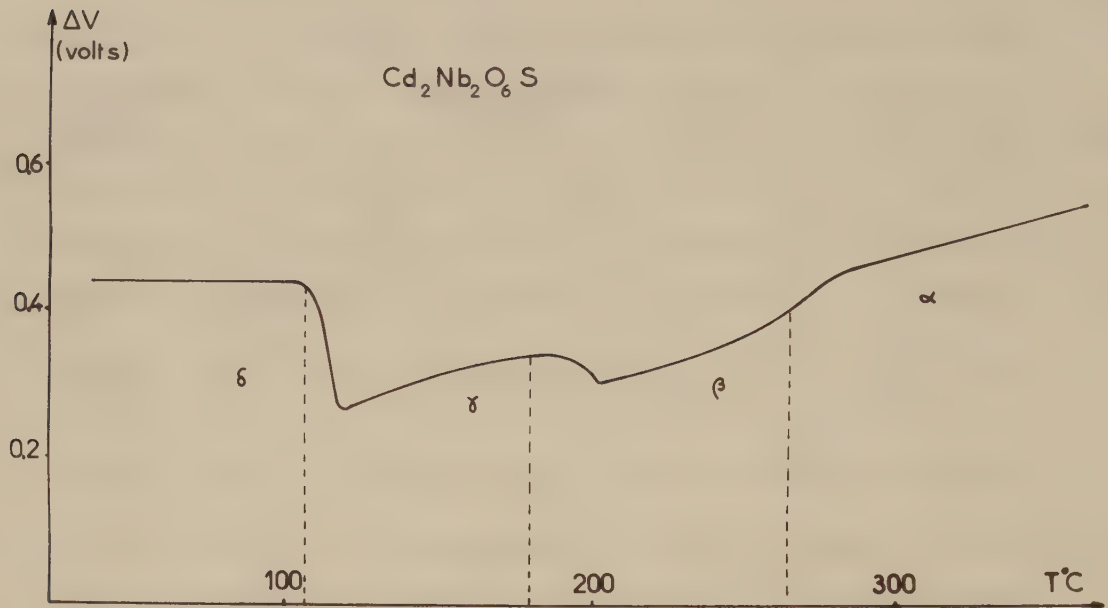


Figure II-32

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: étude dilatométrique .

Les trois transitions de phase de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ sont marquées par des variations de volume plus ou moins fortes ; les températures correspondantes sont conformes à nos précédents résultats. Au refroidissement, on a toujours une hystérèse thermique d'environ 20°C .

On note aussi que la dilatation de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ est très faible entre 20°C et 400°C . Les changements de phase $\delta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \beta$ sont marqués par une contraction de volume ; la transition ferroélectrique-paraelectrique $\beta \rightarrow \alpha$ se traduit par une dilatation. Les valeurs de $\frac{\Delta l}{l}$ (variation relative de longueur), Δa (variation du paramètre de maille) et ΔV (variation de volume de maille) aux transitions, ont été calculées (tableau II-G). Pour ce calcul, nous prenons pour paramètre de maille $a = 10,67 \text{ \AA}$, les autres données d'appareillages sont celles résultant des étalonnages.

TABLEAU II-G

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: Résultats de l'étude dilatométrique

Transition	$\frac{\Delta l}{l}$	$\Delta a(\text{\AA})$	$\Delta V (\text{\AA}^3)$
$\delta \rightarrow \gamma$	$-9,9 \cdot 10^{-4}$	-0,011	-3,8
$\gamma \rightarrow \beta$	$-2,7 \cdot 10^{-4}$	-0,003	-1
$\beta \rightarrow \alpha$	$+1,8 \cdot 10^{-4}$	+0,002	+0,7

Comme en analyse thermique différentielle, les changements structuraux les plus marqués sont, dans l'ordre : $\delta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$. Pour des échantillons polycristallins de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, V.A. ISUPOV (1974) signale que la déformation spontanée aux transformations de phase est très faible.

Les discontinuités de volume ainsi trouvées sont naturellement approximatives. L'étude dilatométrique d'échantillons polycristallins ne peut traduire que globalement les variations de volume du matériau, et ne peut conduire à des résultats aussi précis qu'une étude sur cristal (ex : KCdF_3). Des phénomènes de réorientation de domaines, de porosité ou autres peuvent en effet perturber le changement de volume macroscopique lors de la transition.

Nos résultats recoupent cependant bien ceux obtenus par la diffraction des rayons X, en ce qui concerne les discontinuités, leurs amplitudes et leurs sens. Il est remarquable de constater que la contraction de maille observée en dilatométrie, pour la transition $\delta \rightarrow \gamma$ ($\Delta a = -0,011 \text{\AA}$) est très comparable à celle obtenue par diffractométrie des rayons X ($\Delta a = -0,019 \text{\AA}$). L'écart entre ces deux valeurs s'explique par l'effet de porosité des échantillons, phénomène inexistant dans les techniques de diffraction des rayons X. La méthode dilatométrique est cependant plus sensible, notamment pour

l'observation des variations de volume. Le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ est un bon exemple de matériau pour lequel cette technique se révèle intéressante.

VI - ANALYSE DE QUELQUES PROPRIETES OPTIQUES DES PYROCHLORES

6.1 Optique non linéaire, génération de second harmonique dans les pyrochlores*

6.1.1 Optique non linéaire et ferroélectricité

Avant de décrire de façon sommaire quelques relations qui lient l'optique non linéaire et la ferroélectricité, il nous faut rappeler quelques propriétés de la génération de second harmonique (GSH).

Si une onde électromagnétique, de fréquence ω , traverse un milieu transparent, le champ électrique E induit une polarisation P que l'on peut développer en fonction du champ incident

$$P = \chi E + dE^2 + RE^3 + \dots$$

le terme χE est la polarisation linéaire et χ est la susceptibilité linéaire.

Si on se limite au développement d'ordre 2, la polarisation devient la somme d'une polarisation linéaire de fréquence ω et d'une polarisation non linéaire dE^2 de fréquence 2ω . La polarisation non linéaire est donc elle-même une source de champ électromagnétique $E(2\omega)$ dont l'amplitude est proportionnelle à d . Ce terme d (susceptibilité non linéaire) est un tenseur du 3ème ordre qui obéit aux mêmes règles de sélection que le tenseur piezoélectrique. Ceci constitue le premier lien entre la ferroélectricité et l'optique non linéaire.

Une autre relation entre optique non linéaire et ferroélectricité peut être trouvée à partir de la polarisation spontanée P_S

* Travail réalisé en collaboration avec L. RIVOALLAN, Ingénieur au Centre National d'Etudes des Télécommunications, Département Physique, Matériaux, Technologie, LANNION.

des ferroélectriques. Dans une approche phénoménologique, la transition de phase ferroélectrique est caractérisée par un paramètre d'ordre vectoriel, la polarisation spontanée P_S . On développe alors d en fonction de P_S (R.C. MILLER, 1964) suivant l'équation :

$$d = \delta_0 + \delta_1 P_S + \delta_2 P_S^2 + \dots$$

δ_0 , tenseur du 3ème ordre, existe si la phase paraélectrique n'est pas centrosymétrique (piezoélectrique). C'est le cas du KDP. Si la phase paraélectrique est centrosymétrique ($BaTiO_3$ ou les pyrochlores par exemple), $\delta_0 = 0$. On a alors, en se limitant au premier terme $d = \delta_1 P_S$ où δ_1 est un tenseur du 4ème ordre.

Cette relation directe entre propriété d'optique non linéaire et polarisation spontanée a fait l'objet de travaux théoriques (J. JERPHAGNON, 1970) et de vérifications expérimentales (V.S. GORELIK, 1973 ; R.C. MILLER, 1964 ; A.W. SMITH, 1971). V.S. GORELIK, par exemple, trouve pour la phase quadratique de $BaTiO_3$ une loi de proportionnalité entre intensité du second harmonique et carré de la polarisation spontanée. La génération de second harmonique a même été étendue à l'étude des structures en domaines (G. DOLINO, 1970).

Nous limiterons notre étude expérimentale des propriétés non linéaires des pyrochlores à deux types d'expériences :

- 1) Test de centrosymétrie des composés par l'existence ou l'absence de génération de second harmonique
- 2) Evolution de l'intensité du signal généré avec la nature des phases ferroélectriques.

6.1.2 Méthode expérimentale

Les tests d'optique non linéaire ont été effectués sur poudre, selon une méthode décrite par S.K. KURTZ (1968). On utilise un laser YAG dopé au néodyme qui émet à la longueur d'onde de $1,06 \mu$ des impulsions lumineuses de 50 ns de durée et de 2 KW de puissance de crête ; la fréquence de répétition est de 300 Hz. Les échantillons en poudre fine (granulométrie de quelques microns) sont placés dans un four dont la température est repérée au moyen d'un thermocouple (figure II-33). Les impulsions lumineuses de longueur d'onde $0,53 \mu$

émises par la poudre sont recueillies sur un photomultiplicateur.

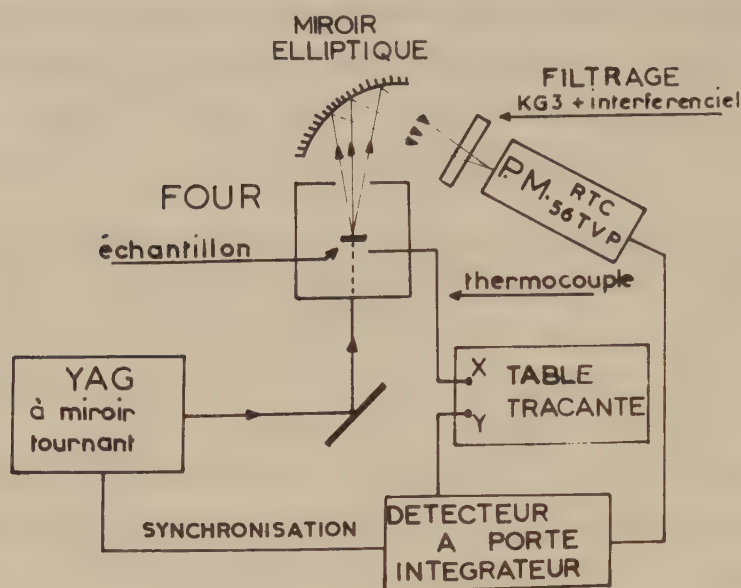


Figure II-33

Montage permettant l'observation de la génération du second harmonique en fonction de la température.

Un détecteur à porte permet d'enregistrer leur valeur moyenne en fonction de la température de l'échantillon.

L'ensemble de l'appareillage est étalonné au moyen d'une poudre cristalline de KDP dont la granulométrie est d'environ 100 μ . L'émission thermique du four, par le bruit qu'elle apporte, ne permet pas en général d'effectuer ce type d'étude au-delà de 500 ou 600° C.

6.1.3 Résultats

6.1.3.1 Les pyrochlores ferroélectriques

6.1.3.1.1 $\text{Cd}_{2-2}\text{Nb}_{2-6}\text{O}_{6-}$

La variation de l'intensité du second harmonique ($I_{2\omega}$) avec la température est représentée sur la figure II-34. Les changements de phase γ sont repérés très facilement.:

a) l'existence d'une émission harmonique optique ($I_{2\omega}$) dans la phase

δ montre que celle-ci est non-centrosymétrique (à température ambiante, $I_{2\omega}(\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}) / I_{2\omega}(\text{KDP}) \approx 1$) ;

b) l'observation d'un fort signal $I_{2\omega}$ au-dessus de 106°C , dans les deux phases ferroélectriques γ et β , peut être reliée à la forte polarisation spontanée existant dans ces phases. L'intensité du faisceau est maximum dans la phase β , ce qui correspond aussi à un maximum de polarisation rémanente (voir figure II-10, $P_R = f(T^\circ)$). Un minimum (m) de signal est constaté au voisinage de la transition $\gamma \rightarrow \beta$ ($T \approx 184^\circ \text{C}$).

c) Au-dessus de 282°C , le signal disparaît, la phase α étant pyrochlore cubique $\text{Fd}3\text{m}$, donc centrosymétrique. On note, au refroidissement, une forte hystérèse des températures de transition, conformément aux résultats déjà présentés.

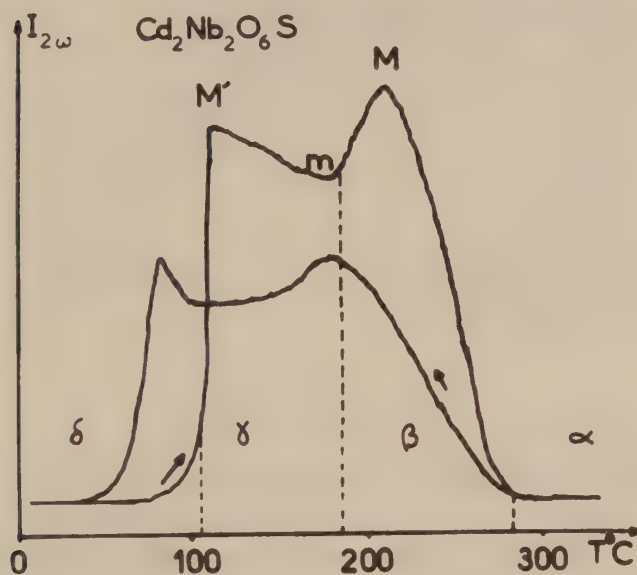
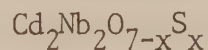


Figure II-34

Variation avec la température de l'intensité du second harmonique généré dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$.

6.1.3.1.2 La solution solide



a) Etude à température ambiante

L'étude de la solution solide $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$ ($0 < x < 1$) par A.T.D et mesures diélectriques a montré l'augmentation continue

des températures de transition avec la teneur x en soufre. Rappelons le domaine respectif des différentes phases à température ambiante :

$x < 0,4$	phase α paraélectrique
$0,4 < x < 0,75$	phases β et γ ferroélectriques
$x > 0,75$	phase δ

Les mesures de l'intensité de l'harmonique à température ambiante, pour différentes valeurs de x , sont représentées sur la figure II-35. Les intensités $I_{2\omega}$ en ordonnée sont rapportées à celles du KDP ($T = 20^\circ \text{C}$, 100μ de granulométrie).

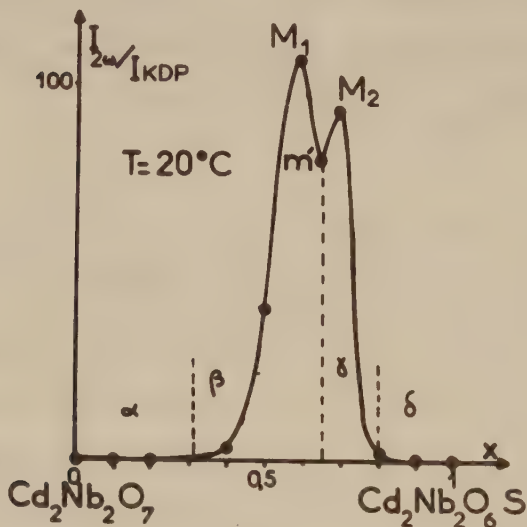


Figure II-35

L'allure de cette courbe amène quelques remarques :

- pour des teneurs en soufre faibles ($x < 0,4$) $I_{2\omega}$ est nulle, les composés sont dans la phase paraélectrique α centrosymétrique ;
- pour $0,4 < x < 0,75$, un fort signal apparaît à 20°C , les matériaux correspondants étant ferroélectriques. Le maximum d'intensité (M_1) est obtenu pour la composition $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,4}\text{S}_{0,6}$ ($x = 0,6$) pour laquelle $I_{0,6}/I(\text{KDP})$ est supérieure à 100, un second maximum (M_2) apparaissant pour $x = 0,7$. Le composé de teneur $x \approx 0,65$ (point m' sur la figure II-35) présente une intensité plus faible ($I_{0,65}/I(\text{KDP}) = 80$, transition $\beta \rightarrow \gamma$).

pour $x > 0,75$, l'intensité décroît rapidement, les matériaux de ces compositions appartenant à la phase δ . Cette phase non-centrosymétrique est probablement antiferroélectrique.

b) Etude en fonction de la température

Nous avons étudié les variations d'intensité du second harmonique $I_{2\omega}$ avec la température, pour différentes compositions x . L'ensemble des résultats est résumé sur la figure II-36, où nous avons porté $I_{2\omega} = f(x, T)$ pour $x < 0,4$, T variant entre l'ambiante et 300°C .

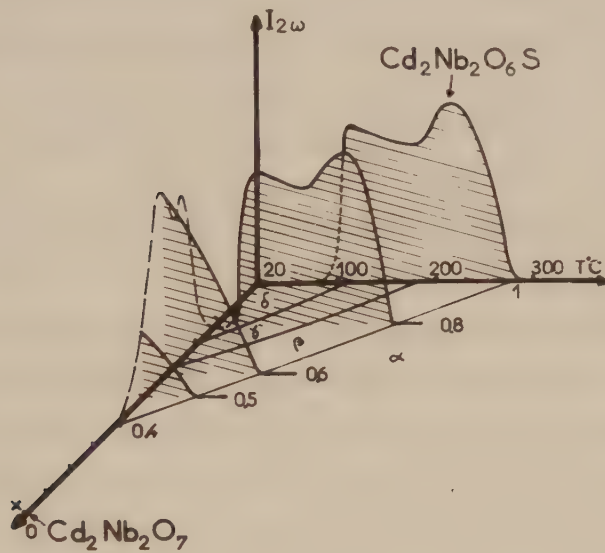


Figure II-36

Les variations de $I_{2\omega}$ avec la température, quand la teneur en soufre diminue, sont analogues à celles obtenues pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. L'abaissement des températures de transition provoque un décalage des différentes courbes. Par exemple, le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,4}\text{S}_{0,6}$ ($x = 0,6$) présente un maximum à température ambiante, l'intensité du signal décroît quand la température s'élève, et disparaît vers 120°C (Point de Curie du composé).

On note aussi, sur la figure II-36, la forte décroissance du signal (dans la gamme de température $20^\circ\text{--}300^\circ$) lorsque la teneur en soufre diminue. C'est ainsi que, pour des taux x inférieurs à $0,4$, l'intensité $I_{2\omega}$ est nulle.

Les variations de $I_{2\omega} = f(x)$, pour $T = 20^\circ$, apparaissent également sur cette figure. A.W. SLEIGHT a confirmé récemment ces résultats (1974, b), en signalant que le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ présente un fort signal de second harmonique en-dessous du point de Curie (-88° C).

6.1.3.1.3 Commentaires sur les substitutions cationiques

L'étude des solutions solides $\text{Cd}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ (substitution $\text{Cd} \rightarrow \text{Zn}$) et $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_6\text{S}$ (substitution $\text{Nb} \rightarrow \text{Ta}$) a été effectuée à température ambiante (J.Y. MOISAN, 1971). Lors de la substitution Cd/Zn , un affaiblissement progressif de l'intensité $I_{2\omega}$ est observé quand la teneur en zinc croît. Par exemple, le composé $\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$ donne une réponse faible à 20° C ($I_{2\omega}(\text{CdZn}) / I_{2\omega}(\text{KDP}) \approx 0,1$). En effectuant l'étude de ce composé en température, on remarque que $I_{2\omega}$ reste faible.

La substitution Nb/Ta provoque l'abaissement des températures de transition. Il n'y a pas d'augmentation du signal obtenu en doublage de fréquence, mais les transitions de phase restent bien visibles dans les courbes tracées en fonction de la température. Par exemple, pour la composition $\text{Cd}_2\text{Nb}_{1,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_6\text{S}$, la transition $\delta \rightarrow \gamma$ est nettement observée vers 80° C , alors qu'elle était plus difficilement observable en A.T.D.

L'étude diélectrique de ces deux solutions solides a montré l'affaiblissement progressif des propriétés ferroélectriques, l'étude d'optique non-linéaire confirme donc ces résultats.

6.1.3.2 Test de centrosymétrie

La génération d'un second harmonique par des matériaux présente un grand intérêt pour les cristallographes. Elle constitue en effet un des tests les plus sûrs de l'existence d'un centre de symétrie dans le réseau. Son avantage sur les tests piezoélectriques réside dans son emploi facile, même pour des matériaux microcristallins. Son utilisation par des physiciens ou des chimistes du solide s'est considérablement développée ces dernières années (voir par exemple, A.W. SLEIGHT et Coll., P. RAVEZ et Coll., V.I. POPOLITOV et Coll, en 1974 et D.E. HOLMES en 1975).

Pour notre part, nous y avons souvent recours, comme test de symétrie pour les matériaux préparés au laboratoire. C'est ainsi que les pyrochlores Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$), à température ambiante, n'émettent pas de signal à la longueur d'onde $0,53 \mu$. Ceci confirme la centrosymétrie des trois premiers, et leur appartenance au groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Dans le cas de $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$, ceci entraîne probablement l'absence de propriétés ferroélectriques, conformément aux résultats de G.I. GOLOVSHCHIKOVA (1970) qui signale, dans ce composé, un changement de phase vers 300°C . Une étude d'optique non-linéaire de tous ces matériaux, en basse température, devrait confirmer leurs propriétés antiferroélectriques "diffuses".

6.1.4 Conclusions

Les résultats précédents montrent bien l'intérêt présenté par les techniques d'optique non-linéaire, aussi bien comme test de symétrie que pour la détermination des transitions. Dans ce dernier cas, elles complètent avantageusement les techniques usuelles que nous avons précédemment employées.

La mise en évidence de fort signal à la longueur d'onde $0,53 \mu$ dans les matériaux de la solution solide $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$ présente aussi de l'intérêt, bien que la granulométrie des échantillons disponibles ne permette pas d'affirmer qu'un accord de phase obtenu par biréfringence soit possible dans ces matériaux.

6.2 Spectrophotométrie d'absorption infrarouge

6.2.1 Rappels bibliographiques

Quelques études infrarouge de matériaux de structure pyrochlore ont été entreprises, particulièrement dans les familles de composés se prêtant à de nombreuses substitutions. Citons par exemple :

- F. BRISSE, O. KNOP et Coll. (1968, 1969), J. Mac CAFFREY et Coll. (1971) qui ont étudié les séries $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ et $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln est un lanthanide)
- R. Mac CAULEY (1973) s'est intéressé aux zirconates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Sm, ... Ho, Tm) ;

- Yu.M. POPLAVKO (1974) a étudié $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Les travaux plus généraux de C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF et R. FRANCK (1974) sur les niobates, tantalates et antimoniates permettent de classer les vibrations attendues et de les relier aux types de liaisons. Dans le cas des pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, ces auteurs dénombrent six modes actifs en Raman et sept modes actifs en infrarouge. Si on suppose que ces pyrochlores sont constitués de macro-anions $(\text{B}_2\text{O}_6)^{2-}$ et de macro-cations $(\text{A}_2\text{O})^{2+}$, les sept modes actifs en infrarouge se décomposent de la façon suivante :

- deux vibrations dues au macro-cation, l'une de valence notée $\nu\text{A-O}$, l'autre de déformation notée $\delta\text{O-A-O}$;
- quatre vibrations dues à l'anion : deux vibrations de valence $\nu\text{B-O}$ et deux vibrations de déformation $\delta\text{O-B-O}$
- la septième vibration observée doit provenir d'une translation d'ensemble du cation par rapport à l'anion.

Les résultats obtenus par ces auteurs, dans le cas du composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, sont regroupés sur le tableau II-H. L'attribution des diverses vibrations permet de remarquer un éclatement très faible des deux composantes de $\nu\text{B-O}$ (635 et 580 cm^{-1}) relié au fait que l'octaèdre BO_6 est très peu aplati dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (longueurs des arêtes $2,77\text{ \AA}$ et $2,81\text{ \AA}$). Par contre, dans $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$, les octaèdres SbO_6 sont plus déformés (longueurs des arêtes $2,62\text{ \AA}$ et $3,04\text{ \AA}$). On observe, pour ce composé, un très fort éclatement (725 et 435 cm^{-1}) des deux composantes de $\nu\text{B-O}$.

Ce type d'informations fournies par spectrophotométrie d'absorption infrarouge nous a amené à étudier, par cette méthode, les deux familles pyrochlores $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$, que nous avons synthétisées.

TABLEAU II-H
Etude infrarouge de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Fréquences (cm^{-1})	635	580	430	370	350	200	107
Vibration	$\nu\text{Nb-O}$ valence		$\nu\text{O-Nb-O}$ déformation		$\nu\text{Cd-O}$	translation	$\nu\text{O-Cd-O}$

6.2.2 Résultats pour les pyrochlores $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$ *

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre BECKMAN IR 12. L'échantillon consiste en une poudre finement broyée, dispersée dans du nujol et disposée entre deux plaques de KBr.

Les pyrochlores $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mg}$ et Cu), $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mg}$) et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ont été examinés. Nous présentons sur la figure II-37 les spectres d'absorption infrarouge

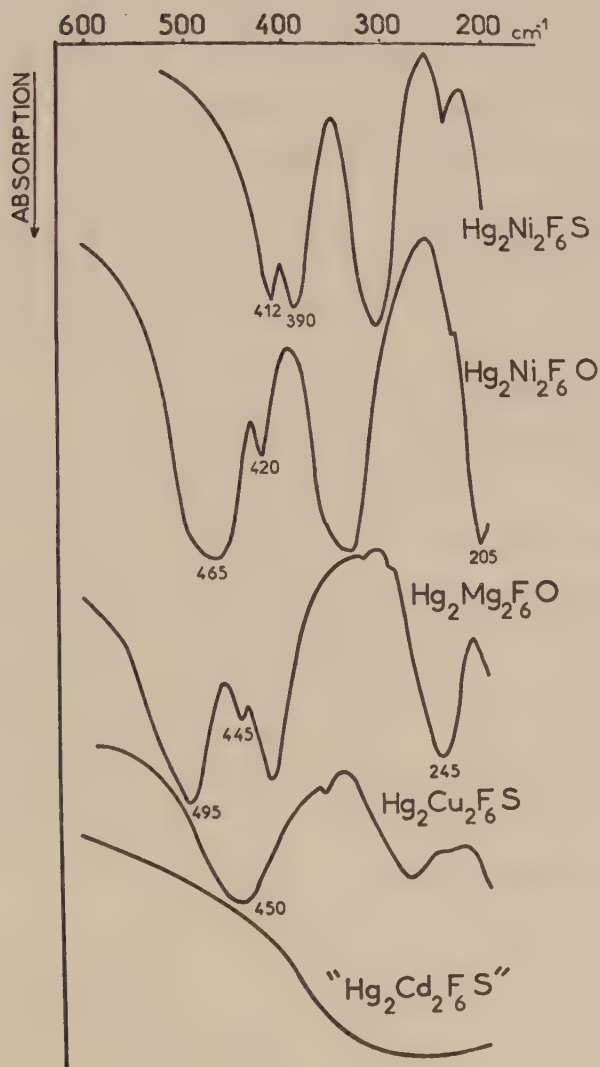
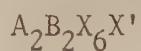


Figure II-37

* Etude réalisée en collaboration avec P. CAILLET et A. PERRIN du Laboratoire de Chimie Minérale B.

TABLEAU II-I

Bandes d'absorption infrarouge de composés pyrochlores



Composés	$\nu B-X \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu X-B-X \text{ (cm}^{-1}\text{)}$		$\nu A-X \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$Hg_2Mg_2F_6O$	495	445	50	415		247
$Hg_2Ni_2F_6O$	465	420	45	335		205
$Hg_2Zn_2F_6O$	467	420	47	340		$\nu < 200$
$Hg_2Cu_2F_6O$	475	410	65	292		—
$Hg_2Co_2F_6O$	445	365	80	362 292		—
$Hg_2Mg_2F_6S$	410	390	20	255 220		—
$Hg_2Ni_2F_6S$	412	390	22	310 240		$\nu < 200$
$Hg_2Zn_2F_6S$	400	365	35	265		—
$Hg_2Cu_2F_6S$		450	0	280		—
$Hg_2Co_2F_6S$	402	380	22	295		—
$Hg_2Mn_2F_6S$	380	365	15	290		—
$Cd_2Nb_2O_7$ *	635	580	55	430 370		350
$Ag_2Sb_2O_6$ *	720	435	285	330 238		102

* Résultats de C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF (1974)

enregistrés pour les composés $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$, $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$, $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$, $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$ et " $\text{Hg}_2\text{Cd}_2\text{F}_6\text{S}$ ". Pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, les résultats de C. ROCCHICCIOLI-DELTACHEFF sont d'ailleurs entièrement confirmés. On observe en général pour les autres pyrochlores quatre bandes d'absorption intenses (entre 200 et 600 cm^{-1}), les deux situées aux fréquences les plus élevées correspondant aux vibrations de valence $\nu\text{B-X}$ ($\text{M}^{\text{II}}\text{-F}$, ou Nb-O). Nous avons regroupé les valeurs de toutes les bandes d'absorption sur le tableau II-I et calculé l'éclatement $\Delta\nu$ de la bande la plus élevée.

L'analogie des spectres d'absorption dans le cas de composés d'une même famille est très marquée (par exemple : $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$ et $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$). Lorsqu'on passe des oxyfluorures aux thiofluorures, on note un net abaissement des fréquences $\nu\text{M}^{\text{II}}\text{-F}$ (465 cm^{-1} et 410 cm^{-1} pour $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$ contre 412 et 390 cm^{-1} pour $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{S}$). Les maxima d'absorption en plus basse fréquence, qui sont dûs aux vibrations $\nu\text{Hg-O}$ ou $\nu\text{Hg-S}$ sont généralement situés en-dessous de 200 cm^{-1} , sauf dans le cas de $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$ et $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$ où cette vibration a une fréquence beaucoup plus haute (245 cm^{-1} pour le magnésium, 205 cm^{-1} pour le nickel).

Le composé " $\text{Hg}_2\text{Cd}_2\text{F}_6\text{S}$ " présente un spectre d'absorption tout à fait différent. Une seule bande d'absorption très large y est visible aux environs de 250 cm^{-1} .

L'interprétation plus complète du comportement de ces pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$ en absorption infrarouge nécessite la connaissance des distances caractéristiques $d(\text{B-X})$ et $d(\text{A-X}')$ et du paramètre de position anionique $x(48f)$ qui décrit la géométrie des octaèdres BX_6 . Nous la développerons donc au troisième chapitre, parallèlement à l'analyse des liaisons dans cette structure.

CHAPITRE III

DISCUSSION SUR LA NATURE DES PHASES POLAIRES ET LA CRISTALLOCHIMIE DES PYROCHLORES

Les études physiques que nous venons de présenter ont mis en évidence l'existence de transitions de phase dans des matériaux de structure pyrochlore. De nombreuses informations ont pu être recueillies, notamment :

- sur ces changements de phase et leurs caractéristiques principales (température de transition, énergie de transition, déformation spontanée, propriétés ferroélectriques et antiferroélectriques) ;
- sur la structure cristallographique de ces matériaux à partir d'enregistrements des diffractogrammes de rayons X, de traitements des intensités de diffraction et de mesures optiques.

Compte tenu de ces résultats, deux types de problèmes sont à envisager :

- l'origine des phases ferroélectriques et antiferroélectriques et les hypothèses structurales qu'elles impliquent ;
- les propriétés cristallographiques des matériaux pyrochlores en liaison avec la nature des ions substitués.

I - CHANGEMENTS DE PHASE DANS LES PYROCHLORES ; RELATION AVEC LA STRUCTURE

Nous avons vu que les transitions de phase, dans les pyrochlores, sont généralement faciles à détecter, mais que les changements structuraux qui les accompagnent sont très faibles. L'étude au moyen des rayons X, si elle apporte de précieux renseignements, ne permet pas de déduire précisément la symétrie des phases.

L'application, à la structure pyrochlore, de travaux généraux sur les relations entre ferroélectricité et symétrie nous a permis d'émettre quelques hypothèses de structure sur les phases ferroélectriques de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$.

Dans un premier temps, nous décrirons la méthode employée et son application aux diverses phases observées. Dans un second temps, nous tenterons de relier entre elles les nombreuses informations que nous avons recueillies lors de l'étude des transitions (énergie de transition, déformation spontanée, influence des substitutions, etc...).

1.1 Symétrie et changements de phase ferroélectriques

L'approche du phénomène "ferroélectricité" par des considérations de symétrie s'est beaucoup développée ces dix dernières années sous l'impulsion de K. AIZU, I.S. ZHELUDEV et L.A. SHUVALOV. Ces auteurs ont publié de nombreux articles sur ce sujet. Nous nous sommes référé principalement à quatre d'entre eux : K. AIZU (1970), I.S. ZHELUDEV (1971), L.A. SHUVALOV (1970) et E. ASCHER (1969). Nous allons décrire brièvement la méthode employée, puis l'appliquer aux matériaux de structure pyrochlore.

La base du raisonnement réside dans le principe de Curie (1894) : "La symétrie caractéristique d'un phénomène est la symétrie maxima compatible avec le phénomène". Appliqué aux changements de phase décrits par un paramètre d'ordre (polarisation électrique, aimantation, etc...), le principe de Curie prend la forme suivante : le groupe de symétrie de la phase ordonnée est l'intersection du groupe de symétrie de la phase désordonnée et de celui du paramètre d'ordre.

Ce principe de superposition de symétrie a été appliqué aux ferroélectriques, ferromagnétiques et ferroélastiques. Dans le cas de ferroélectriques, I.S. ZHELUDEV et L.A. SHUVALOV ont montré que la symétrie des phases ferroélectriques était déterminée uniquement par :

- la symétrie de la phase paraélectrique ;
- l'orientation de la polarisation spontanée par rapport aux axes cristallographiques de la phase paraélectrique.

Par exemple, pour BaTiO_3 , la phase paraélectrique appartient au groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Les changements d'orientation de la polarisation spontanée aux transitions de phase déterminent alors les groupes d'espace des phases ferroélectriques. Le mécanisme d'ensemble, schématisé au tableau III-A, est vérifié expérimentalement.

TABLEAU III-A

Changements de phase dans BaTiO_3

Nature des phases	120°		0°		-70°	
	cubique para	→ quadratique ferro	→ orthorhomb. ferro	→ rhomb. ferro		
Groupe d'espace	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	P4mm	$\text{Amm}2$	R3m		
Orientation de la polarisation	$\text{P}_S = 0$	100	110	111		

Nous avons alors utilisé les conclusions de cette méthode dans le cas des composés de structure pyrochlore. Les caractéristiques de la phase paraélectrique sont : maille cubique, symétrie ponctuelle $\text{m}\bar{3}\text{m}$, groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (N° 227). Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau III-B. Ces prévisions théoriques doivent être confrontées aux observations expérimentales présentées au chapitre II,

TABLEAU III-B

Pyrochlores : changements de symétrie liés à l'apparition de la polarisation (groupe prototype $Fd\bar{3}m$)

Notations de K. AIZU (1970)	Orientation de P_S^*	Groupe d'espace des phases ferroélectriques
$m\bar{3}m$ 1' F 4mm	100	$I4_1md$ (N° 109)
$m\bar{3}m$ 1' F $m'm2'$	110	$Ima2$ (N° 46)
$m\bar{3}m$ 1' F 3m	111	$R\bar{3}m$ (N° 160)
$m\bar{3}m$ 1' F m	hk0	Pc (N° 7)
$m\bar{3}m$ 1' F m	hkk	Cm (N° 8)
$m\bar{3}m$ 1' F m	hhl	Cm (N° 8)
$m\bar{3}m$ 1' F 1	hkl	P_1 (N° 1)

* Orientation par rapport aux axes de la maille cubique

afin de préciser la symétrie des phases ferroélectriques. Nous allons donc passer en revue les diverses phases paraélectriques, ferroélectriques, antiferroélectriques des pyrochlores et comparer les résultats théoriques et expérimentaux.

1.2 Les différentes phases pyrochlores rencontrées lors de l'étude des transitions

1.2.1 La phase paraélectrique α

Nous avons rencontré ce type de phase dans $Cd_2Nb_2O_7$, au-dessus de $-88^\circ C$, dans $Cd_2Nb_2O_6S$, au-dessus de $282^\circ C$ (phase α) et aussi dans la plupart des autres pyrochlores que nous avons synthétisés. Sa structure est en effet celle des pyrochlores cubiques habituels dont le groupe d'espace est $Fd\bar{3}m - O_h^7$ (N° 227).

Nous avons présenté, au chapitre II, tableau II-F, les résultats bruts des affinements de structures de composés qui cristallisent dans ce groupe d'espace. A partir des enregistrements des données

de diffraction effectués à 20° C, il a été possible de calculer les distances interatomiques caractéristiques de la structure. Les distances de liaison des composés du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$ ($x = 0, 0,1, 0,3$) sont présentées sur le tableau III-C. Les distances trouvées sont données avec une précision de 0,02 à 0,03 Å. Les quatre matériaux appartiennent, à 20° C, à la phase paraélectrique α . Les résultats de F. BRISSE (1972), sur la structure de $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, sont indiqués pour comparaison.

TABLEAU III-C

Pyrochlores $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$: structure de la phase paraélectrique.

Composés	a(Å)	x(48f)	dCd-X'(Å)	dCd-O(Å)	dB-O(Å)
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	10,370	0,316	2,24	2,64	1,96
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,9}\text{S}_{0,1}$	10,402	0,316	2,25	2,65	1,96
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,7}\text{S}_{0,3}$	10,439	0,308	2,26	2,72	1,94
$\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ *	10,375	0,317	2,25	2,64	1,96

* Résultats de F. BRISSE (1972)

On note que les octaèdres (NbO_6) formant la charpente de la structure (voir figure I-1) sont peu influencés par la substitution oxygène-soufre, la distance Nb-O diminue très peu (1,96 Å pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, 1,94 Å pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{6,7}\text{S}_{0,3}$). Par contre, les distances Cd-O augmentent significativement lors de cette substitution (2,64 Å à 2,72 Å), les distances Cd-X' ($\text{X}' = \text{O}, \text{S}$) plus courtes (2,24 Å à 2,26 Å) traduisent une liaison forte indiquant une forte hybridation sp du cadmium.

La substitution oxygène-soufre perturbe très peu le sous-réseau $(\text{Nb}_2\text{O}_6)^{2-}$, alors qu'elle augmente les distances Cd-O et Cd-X', et l'encombrement du réseau $(\text{Cd}_2\text{X}')^{2+}$. Il existe une composition limite

en soufre pour laquelle ce réseau devient trop encombrant pour pouvoir s'imbriquer dans le réseau d'octaèdres. Le réseau $(\text{Cd}_2\text{X}')^{2+}$, trop comprimé, subit alors une distorsion qui se traduit en particulier par une disparition de la linéarité des liaisons Cd-X'-Cd . Il y a alors une réorganisation du réseau pyrochlore cubique, disparition du centre de symétrie et apparition d'une distorsion cristallographique accompagnée de propriétés ferroélectriques. Pour le système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_{7-x}\text{S}_x$, la composition limite de stabilité du réseau cubique est voisine de 0,35 à température ambiante.

Cette interprétation permet d'expliquer l'élévation du point de Curie lorsqu'on passe de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (-88°C) à $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ (282°C). Nous avons vu que le remplacement de l'oxygène du site 8b par le soufre de taille plus importante ($r\text{O}^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$, $r\text{S}^{2-} = 1,84 \text{ \AA}$) augmente l'encombrement du sous-réseau $(\text{Cd}_2\text{X}')^{2+}$, tandis que le sous-réseau $(\text{Nb}_2\text{O}_6)^{2-}$ est très peu perturbé. Le remplacement de l'oxygène par le soufre va donc réduire le domaine de stabilité en température du réseau pyrochlore cubique et entraîner une réorganisation structurale à plus haute température.

La comparaison des résultats structuraux de F. BRISSE (1972) sur le composé $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et ceux que nous obtenons sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ appelle quelques commentaires. La structure de ces deux pyrochlores est quasi identique (les rayons ioniques du niobium et du tantale sont pratiquement les mêmes ($r\text{Ta}^{5+} = 0,64 \text{ \AA} = r\text{Nb}^{5+}$, selon R.D. SHANNON et C.T. PREWITT (1969)). Leurs propriétés ferroélectriques sont cependant très différentes puisque $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ est ferroélectrique et que $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ne l'est pas, au moins jusqu'à 4°K .

La nature de la liaison B-O influence donc fortement les propriétés diélectriques des pyrochlores. Nous reviendrons sur ce phénomène au paragraphe 1.4.1, où nous traiterons de l'influence des diverses substitutions.

1.2.2 Les phases ferroélectriques

Nous avons envisagé, dans le tableau III-B, les symétries possibles des phases ferroélectriques des pyrochlores selon l'orientation de la polarisation spontanée. Nous allons discuter les divers cas possibles, en particulier ceux qui correspondent, pour la polari-

sation spontanée, aux axes d'orientation 001, 101 et 111 du cube.

1.2.2.1 Polarisation spontanée orientée selon l'axe 001

La phase ferroélectrique obtenue a pour groupe d'espace $I4_1md$ (N° 109). Le passage d'une maille face centrée F à une maille corps centré I se fait par simple rotation de 45° autour d'un axe (l'axe c du cube par exemple), ce qui provoque une diminution de moitié du volume de la maille. La nouvelle maille d'axes a_2, b_2, c_2 est représentée sur la figure III-1.

Transition $Fd3m \rightarrow I4_1md$

Axe polaire $z_2 = z_1$ (001)

Plan xy coupe $z = 0$

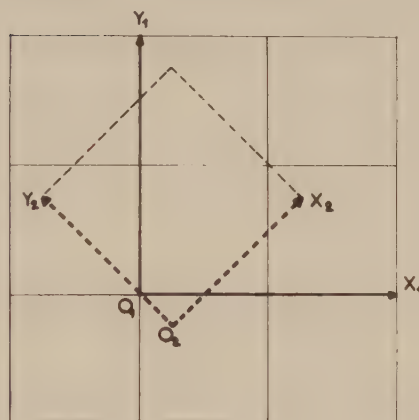


Figure III-1

La matrice de passage de l'ancienne maille cubique $Fd3m$ (a_1, b_1, c_1) à la nouvelle est alors :

$$\begin{vmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{vmatrix} \quad (1)$$

Les nouvelles coordonnées atomiques (x_2, y_2, z_2) se déduisent des anciennes (x_1, y_1, z_1) par la matrice :

$$\begin{vmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{vmatrix} \quad (2)$$

On remplace alors tous les atomes de la maille cubique $Fd\bar{3}m$ dans la sous-maille $I4_1md$, et on détermine leur symétrie ponctuelle.

Les quatre translations du réseau : (000) , $(1/2 \ 1/2 \ 0)$, $(0 \ 1/2 \ 1/2)$, $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ se réduisent, par la matrice (2) dans le groupe $I4_1md$, à (000) , (000) , $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ et $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, par suite de la diminution du volume de la maille. Afin de retrouver l'origine du groupe $I4_1md$, il est nécessaire d'effectuer une translation $y_2 = y_1 + 1/4$.

L'ensemble des résultats est présenté sur le tableau III-D. On y a fait figurer la nature des ions, leurs divers sites dans les deux mailles, la symétrie du site, et le sens de déplacement des atomes lors de la transition de phases paraélectrique $\rightarrow$ ferroélectrique.

La matrice (1) permet aussi de calculer la modification de l'indexation des raies de diffraction. On a en effet, si la nouvelle indexation est (h_2, k_2, l_2) et l'ancienne (h_1, k_1, l_1) :

$$\begin{vmatrix} h_2 \\ k_2 \\ l_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{vmatrix}$$

1.2.2.2 Polarisation spontanée orientée selon l'axe 101

La phase ferroélectrique obtenue dans ce cas a pour groupe d'espace $Ima2$ (N° 46). La nouvelle maille est analogue à celle présentée au paragraphe précédent, seule l'orientation des axes est modifiée (figure III-2). Les matrices de transformation sont les suivantes :

$$\begin{vmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{vmatrix} \quad (1')$$

$$\begin{vmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{vmatrix} \quad (2')$$

TABLEAU III-D

Pyrochlore $A_2B_2X_6X'$: transition de phase $Fd\bar{3}m \rightarrow I4_1md$.

Ions	$Fd\bar{3}m$	$I4_1md$	Déplacements ioniques*
X'	8b ($\bar{4}3m$)	4a (mm) $z_2 \approx 3/8$	$\longrightarrow 001$
X	48f (mm) $x_1(48f)$	4a (mm) $z_2 \approx x_1 + 3/4$	$\longrightarrow 001$
		4a (mm) $z_2 \approx \bar{x}_1$	$\longrightarrow 001$
		16c (1) $x_2 \approx x_1 - 1/8$ $y_2 \approx -(x_1 - 1/8)$ $z_2 \approx 7/8$	$\longrightarrow hkl$
B	16c ($\bar{3}m$)	8b (m) $y_2 \approx 1/4$ $z_2 \approx 0$	$\longrightarrow hh1$
A	16d ($\bar{3}m$)	8b (m) $y_2 \approx 1/4$ $z_2 \approx 0$	$\longrightarrow hh1$

* Les déplacements sont exprimés par rapport aux axes de la maille cubique.

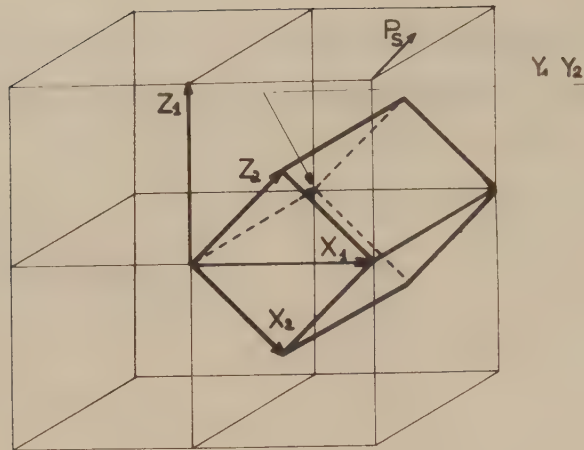


Figure III-2

Transition $Fd3m \rightarrow Im\bar{a}_2$

Axe polaire z_2 (101)

La même démarche que celle déjà décrite peut être suivie. Les résultats correspondants à la transition de phase sont rassemblés sur le tableau III-E

1.2.2.3 Polarisation spontanée orientée selon l'axe 111

Les conditions de symétrie imposées par cette orientation de P_S conduisent au groupe $R3m$ ($N^\circ 160$). La nouvelle maille obtenue est quatre fois plus petite que la maille primitive (figure III-3). Les matrices de transformation sont les suivantes :

$$\begin{vmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{vmatrix} \quad (1'')$$

$$\begin{vmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{vmatrix} \quad (2'')$$

Nous avons aussi calculé les nouvelles positions atomiques et déterminé les symétries des sites et les déplacements des atomes (tableau III-F).

TABLEAU III-E Pyrochlore $A_2B_2X_6X'$: transition de phase $Fd\bar{3}m \rightarrow Ima2$

Ions	$Fd\bar{3}m$	$Ima2$	Déplacements ioniques *
X'	8b ($\bar{4}3m$)	4b (m) $y_2 \approx 5/8$ $z_2 \approx 0$	→ hkh
X	48f (mm) $x_1(48f)$	4b (m) $y_2 \approx x_1$ $z_2 \approx 0$	→ hkh
		4b (m) $y_2 \approx 1/4 - x_1$ $z_2 \approx 0$	→ hkh
		8c (1) $x_2 \approx x_1 + 1/8$ $y_2 \approx 1/8$ $z_2 \approx 1/8 - x_1$	→ hkl
		8c (1) $x_2 \approx x_1 + 1/8$ $y_2 \approx 1/8$ $z_2 \approx x_1 - 1/8$	→ hkl
B	16c ($\bar{3}m$)	4a (2) $z_2 \approx 0$	→ 101
		4b (m) $y_2 \approx 1/4$ $z_2 \approx 1/4$	→ hkh
A	16d ($\bar{3}m$)	4a (2) $z_2 \approx 0$	→ 101
		4b (m) $y_2 \approx 1/4$ $z_2 \approx 1/4$	→ hkh

* Les déplacements sont exprimés par rapport aux axes de la maille cubique

TABLEAU III-F Pyrochlore $A_2B_2X_6X'$: transition de phase $Fd\bar{3}m \rightarrow R\bar{3}m$

Ions	$Fd\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	Déplacements ioniques*
X'	$8b (\bar{4}3m)$	$1a (3m) \quad x_2 \approx 3/8 \longrightarrow 111$ $1a (3m) \quad x_2 \approx 5/8 \longrightarrow 111$	
X	$48f (mm)$ $x_1 (48f)$	$3b (m) \quad x_2 \approx x_1 \quad z_2 \approx 1/4 - x_1 \longrightarrow hh1$ $3b (m) \quad x_2 \approx \bar{x}_1 \quad z_2 \approx x_1 - 1/4 \longrightarrow hh1$ $3b (m) \quad x_2 \approx 1/4 - x_1 \quad z_2 \approx x_1 \longrightarrow hh1$ $3b (m) \quad x_2 \approx x_1 - 1/4 \quad z_2 \approx \bar{x}_1 \longrightarrow hh1$	
B	$16c (\bar{3}m)$	$1a (3m) \quad x_2 \approx 0 \longrightarrow 111$ $3b (m) \quad x_2 \approx 0 \quad z_2 \approx 1/2 \longrightarrow hh1$	
A	$16d (\bar{3}m)$	$1a (3m) \quad x_2 \approx 1/2 \longrightarrow 111$ $3b (m) \quad x_2 \approx 1/2 \quad z_2 \approx 0 \longrightarrow hh1$	

* Les déplacements sont exprimés par rapport aux axes de la maille cubique

Transition $Fd3m \rightarrow R3m$
Axe polaire 111

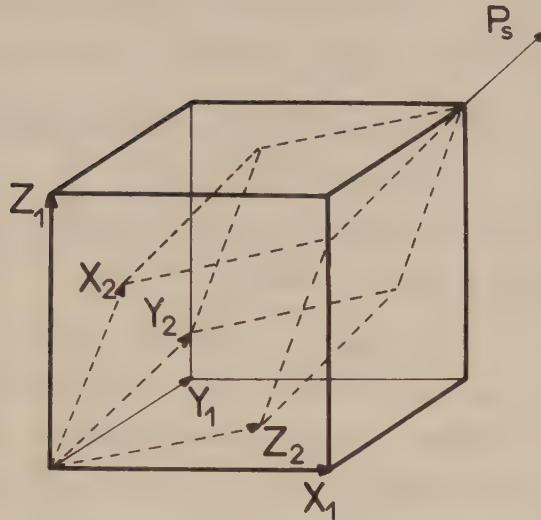


Figure III-3

1.2.2.4 Autres orientations de la polarisation spontanée

Si on envisage des orientations plus générales de la polarisation spontanée, la symétrie des phases polaires devient celle indiquée sur le tableau III-B. Les groupes spatiaux P_C (orientation de la P_S selon $hk0$), C_m (P_S orientée selon hkk ou hkh) et P_1 (P_S selon hkl) ne peuvent être rejetés a priori, mais leur description nécessite des hypothèses trop générales pour pouvoir être confrontées valablement avec les résultats expérimentaux. Nous ne développerons donc pas la description des mailles correspondant à ces orientations de la polarisation spontanée.

1.2.2.5 Modification des diffractogrammes de Rayons X liée aux transitions de phase

La détermination des groupes d'espace possibles que nous avons présentée permet de prévoir le diagramme de diffraction des rayons X des différentes phases ferroélectriques. A partir des indexations $(h_1 k_1 l_1)$ des raies de diffraction dans le groupe d'espace $Fd3m$ et des matrices de transformation (1), (1') et (1''), on peut calculer a priori le nouveau diagramme de diffraction obtenu après la transition de phase. Il apparaît des raies supplémentaires et un

certain nombre de dédoublements. Les raies supplémentaires sont généralement peu intenses et leur résolution est mauvaise, l'information qu'elles fournissent peut donc être considérée comme contestable. Les dédoublements, par contre, peuvent être observés plus facilement aux grands angles, et les renseignements qu'ils donnent sont précieux.

1.2.2.6 Application aux transitions de phase de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$

Pour résumer les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, on peut dire qu'il existe :

- une phase ferroélectrique β qui s'étend sur 98° (de 282°C à 184°C) ; la distorsion de maille qui l'accompagne est, soit quadratique, soit orthorhombique. Les diffractogrammes enregistrés montrent en effet, dans cette phase, un faible dédoublement des pics $h00$, $hh0$, mais les pics hhh restent simples. Ils ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses.
- une phase intermédiaire ϵ qui apparaît lorsqu'on substitue du magnésium au cadmium. Cette phase ferroélectrique, située au voisinage du point de Curie, doit avoir une énergie libre voisine de celle de la phase β .
- une phase ferroélectrique γ entre 184°C et 106°C . Elle s'accompagne d'une faible distorsion de maille dont la symétrie est vraisemblablement rhomboédrique (à 169°C , $a = 10,66 \text{ \AA}$; $\alpha = 90,17^\circ$) marquée par un dédoublement des pics hhh et l'absence de dédoublement (non observable) des pics $h00$.

Ces quelques données cristallographiques permettent de proposer un mécanisme de transition pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. Nous le présentons sur le tableau III-G. A chaque groupe d'espace présenté, nous avons ajouté quelques informations complémentaires :

- orientations de la polarisation spontanée (figurées entre crochets)
- nouvelle maille cristallographique
- nombre d'axes ferroélectriques et ordre de la transition. Ces informations sont tirées de la classification de L.A. SHUVALOV (1970). Celui-

TABLEAU III-G

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: Changements de symétrie associés aux transitions de phase

Phase α paraélectrique	282° C	Phase β ferroélectrique	184° C	Phase γ ferroélectrique
$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ $\text{P}_\text{S} = 0$ cubique	$\longrightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{I}4_1\text{md} \quad (100) \\ \text{quadratique} \\ 3 \text{ axes, 1er ou 2ème ordre} \end{array} \right.$ ou $\left\{ \begin{array}{l} \text{I}ma2 \quad (101) \\ \text{orthorhombique} \\ 6 \text{ axes, 1er ordre} \end{array} \right.$	$\longrightarrow$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}\bar{3}\text{m} \quad (111) \\ \text{rhomboédrique} \\ 4 \text{ axes, 1er ou 2ème ordre} \end{array} \right.$ ou $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pc} \quad (\text{hk}0) \\ \text{monoclinique} \\ 12 \text{ axes, 1er ordre} \end{array} \right.$ ou $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cm} \quad (\text{hkk}, \text{hhl}) \\ \text{monoclinique} \\ 12 \text{ axes, 1er ordre} \end{array} \right.$ ou $\left\{ \begin{array}{l} \text{P}_1 \quad (\text{hkl}) \\ \text{triclinique} \\ 24 \text{ axes, 1er ordre} \end{array} \right.$

ci signale d'ailleurs qu'une transition classée du second ordre peut très bien être du premier, l'inverse étant exclu.

Les relations structurales entre les phases ϵ et β des composés $\text{Cd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ (cf. figure II-24) peuvent être expliquées en considérant deux symétries voisines (quadratique et orthorhombique). La phase ϵ aurait une maille quadratique, tandis que la phase β serait de symétrie orthorhombique.

Une étude structurale plus fine de ces phases ferroélectriques ne peut être envisagée que sur monocristaux. Elle permettrait peut-être de comparer valablement les deux groupes d'espace $I4_1md$ et $Ima2$, et déterminerait celui qui décrit réellement la structure de la phase β .

En ce qui concerne la phase γ , si quatre groupes d'espace sont possibles, le groupe rhomboédrique $R3m$ devrait être testé en premier lieu.

1.2.2.7 Application aux transitions de phase de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Les résultats expérimentaux publiés sur ce pyrochlore sont parfois contradictoires. Généralement les avis s'accordent sur :

- l'existence de trois transitions de phase à : -188°C , -88°C et -73°C
- la présence d'une légère déformation de maille en-dessous de -88°C . La symétrie de la maille est au maximum quadratique ($c/a \approx 1,0005$) et peut être orthorhombique. L'absence de dédoublement de la raie de diffraction 888 sur monocristal, à -140°C , exclut une maille rhomboédrique (F. JONA, 1955).
- l'impossibilité d'observer des distorsions de maille en-dessous de -188°C . D.G. DEMUROV (1971) note toutefois un élargissement en basse température du pic de diffraction 622.

Le comportement "anormal" de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, entre -73°C et -88°C , soulève plus de problèmes. Plusieurs interprétations sont possibles :

- celle de V.A. ISUPOV (1974) qui note l'apparition de domaines

TABLEAU III-H

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Changements de symétrie associés aux transitions de phase

Phase α paraélectrique	$- 73^\circ \text{ C}$ →	Phase β'	$- 88^\circ \text{ C}$ →	Phase γ'
		Rhomboédrique ($R\bar{3}m$) P_S selon (111)	→	Orthorhombique ($Ima2$) P_S selon (110) HYPOTHESE I
Cubique ($Fd\bar{3}m$) $P_S = 0$	↗	non ferroélectrique (?) $P_S = 0$	→	Ferroélectrique (?) $P_S ?$ HYPOTHESE II
	↘	Quadratique ($I4_1md$) P_S selon (100)	→	Orthorhombique ($Ima2$) P_S selon (110) HYPOTHESE III

Les hypothèses I et II sont établies à partir des résultats de V.A. ISUPOV (1974) et A.W. SLEIGHT (1976)

ferroélectriques à -73° C. La phase comprise entre -73° C et -88° C est ferroélectrique. La P_S est orientée selon l'axe 111. A -88° C (température du maximum de constante diélectrique), un autre changement de phase apparaît, modifiant l'orientation des domaines (P_S dirigée selon l'axe 110). V.A. ISUPOV pense que ces deux états ferroélectriques ont pratiquement la même énergie libre, mais des polarisations spontanées différentes.

- celle de A.W. SLEIGHT (1976) qui vient de publier un article sur les transitions de phases dans le système $Cd_2Nb_{2-x}Ta_xO_7$. L'étude de $Cd_2Nb_2O_7$, par des techniques calorimétriques, montre une transition de phases à -73° C. Le pic de constante diélectrique se trouve à plus basse température. Le signal du second harmonique généré dans $Cd_2Nb_2O_7$ disparaît complètement à -88° C, plutôt qu'à -73° C. Pour A.W. SLEIGHT la phase intermédiaire (-73° C à -88° C) ne peut être ferroélectrique.

Au vu de ces résultats, et en utilisant les prévisions théoriques de L.A. SHUVALOV (1970), il est possible de proposer divers mécanismes de transition pour $Cd_2Nb_2O_7$. Nous présentons sur le tableau III-H les prévisions cristallographiques entraînées par les résultats expérimentaux de V.A. ISUPOV (hypothèse 1) et A.W. SLEIGHT (hypothèse 2). Nous y avons adjoint une troisième possibilité qui, à notre avis, traduirait le mieux ce comportement anormal de $Cd_2Nb_2O_7$.

Nous avons montré, en effet, que les propriétés diélectriques de $Cd_2Nb_2O_7$ et $Cd_2Nb_2O_6S$ étaient voisines, la différence essentielle provenant de l'élévation des températures de transition due à l'introduction du soufre. Il est donc logique d'envisager un mécanisme de transition analogue à celui proposé pour $Cd_2Nb_2O_6S$ (hypothèse 3).

Dans cette hypothèse, la présence de deux états ferroélectriques très proches au voisinage du point de Curie et leur stabilisation par introduction du magnésium se traduit par l'existence de maille cristallographique de symétrie voisine (quadratique et orthorhombique). Cette idée émise par V.A. ISUPOV, est en complet désaccord avec les observations de A.W. SLEIGHT (phase non ferroélectrique entre -73° C et -88° C).

L'analogie avec $Cd_2Nb_2O_6S$ nous conduit à proposer, pour la phase basse température ($T < -188^{\circ}$ C) une maille de symétrie rhomboédrique (groupe d'espace $R3m$). Cette hypothèse manque de

supports expérimentaux puisque, pour cette phase de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, on ne connaît ni l'orientation de la polarisation spontanée, ni la déformation de la maille. Si la maille rhomboédrique était confirmée, cette phase de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ aurait une symétrie identique à celle de BaTiO_3 en basse température. Une maille monoclinique ou triclinique pourrait aussi être envisagée.

Ce travail demande à être confirmé par une étude cristallographique fine, sur monocristal, à basse température, afin de confronter les diverses hypothèses émises. En ce qui concerne les études physiques ultérieures, un effort particulier devra être porté sur la détermination et la stabilisation des températures au voisinage du point de Curie.

1.2.3 Les phases antiferroélectriques

Quelques auteurs se sont intéressés aux rapports qui existent entre la symétrie d'un cristal et ses propriétés antiferroélectriques. L.A. SHUVALOV et A.S. SONIN (1961), A.G. TITOV (1973) établissent quelques relations entre ces deux phénomènes. Si certaines phases paraélectriques (prototypes) qui tombent dans les classes 1, $\bar{1}$, 2, m, 3, 32, $3m$, $\bar{6}$, ne peuvent engendrer de phases antiferroélectriques, il n'est pas possible, en général, de prévoir les propriétés antiferroélectriques d'un matériau à partir seulement des propriétés des phases paraélectriques, contrairement à la ferroélectricité. Nous n'utiliserons donc que la conclusion de L.A. SHUVALOV sur le groupe ponctuel $m\bar{3}m$ (celui des pyrochlores, en phase paraélectrique) : l'existence de phases antiferroélectriques dérivées de ce groupe ponctuel est possible.

1.2.3.1 La phase δ de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ ($T < 106^\circ\text{C}$)

Cette phase a les caractéristiques suivantes :

- déformation de maille importante. Les diffractogrammes enregistrés dans cette phase s'indexent dans une maille quadratique (à 20°C , $a = 10,645\text{ \AA}$, $c = 10,568\text{ \AA}$; $c/a = 0,993$); une déformation de symétrie plus faible ne peut être définitivement exclue ;
- absence de cycles d'hystérésis ferroélectriques sous des champs électriques de 20 KV/cm ;

- existence d'une très faible intensité du signal de second harmonique qui confirme la non-centrosymétrie de cette phase ;
- faible constante diélectrique : à 20° C, $\epsilon' \approx 50$.

Ces trois dernières données n'excluent pas forcément la présence de ferroélectricité, mais se rencontrent plus souvent dans les antiferroélectriques.

L'étude structurale sur poudre de cette phase se révèle difficile, compte tenu du peu d'informations susceptibles d'être recueillies. La croissance de monocristaux de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ semblerait là aussi nécessaire.

1.2.3.2 La phase antiferroélectrique "diffuse" de Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$)

Les données cristallographiques recueillies sur ces pyrochlores sont aussi insuffisantes.

Aucune distorsion de la maille cubique n'est observable sur ces composés. A 20° C, le diffractogramme de $\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$ est indexable en cubique, groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. G.I. GOLOVSHCHIKOVA (1973) a pourtant trouvé une transition de phase pour ce pyrochlore, vers 300° C. On retrouve encore le problème de la faiblesse des distorsions de maille des pyrochlores ferroélectriques.

L'impossibilité d'affiner la structure des composés $\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$ et $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ dans le groupe spatial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ confirme le résultat précédent. Il est probable que la symétrie cubique globale que nous observons ne décrive pas réellement la structure des composés. La présence de microdomaines ne peut être écartée du fait des caractéristiques de la transition de phase.

Le comportement "diffus" des changements de phase de la plupart des pyrochlores semble être un phénomène général. Il a déjà été constaté par D.G. DEMUROV (1970) sur $\text{Pb}_2\text{GaNbO}_6$ et $\text{Pb}_2\text{BiNbO}_6$, et par I.N. BELYAEV (1972) sur PbLaHfNbO_7 et PbLaZrNbO_7 . Tous ces composés sont considérés comme antiferroélectriques car ils ne présentent pas de cycles d'hystérésis. Les variations de leur constante diélectrique avec la température montrent des maxima peu marqués. Les distorsions de maille sont très faibles.

Les problèmes posés par l'existence de ces phases restent donc en suspens.

1.3 Caractéristiques des transitions de phase

Si on regroupe les informations que nous avons recueillies sur les changements de phase des ferroélectriques $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, on est amené aux constatations suivantes :

- présence d'une anomalie thermique aux transitions (chaleurs latentes). La transition paraélectrique - ferroélectrique est peu énergétique ($\Delta Q \approx 18$ cal/mole pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, environ 8 cal/mole pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$), les autres transitions de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ sont plus marquées ;
- présence d'anomalies dans les variations du volume de maille avec la température. Ces phénomènes signalés dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, nous les avons rencontrés dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ (dilatation de volume au point de Curie, contractions pour les deux autres transitions) ;
- de fortes hystérèses thermiques des transitions de phase apparaissent au refroidissement pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$;
- la température de Curie T_0 (déduite de la loi de Curie $\epsilon' = \frac{C}{T - T_0}$) est nettement inférieure à la température de transition T_t (pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $T_t - T_0 = 8$ à 40° , pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, $T_t - T_0 = 55^\circ$).

D'après les théories thermodynamiques [A.F. DEVONSHIRE, 1954], tous ces éléments sont caractéristiques de transitions de phase du premier ordre. $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ présentent donc des transitions de ce type.

Lorsqu'on s'intéresse à la polarisation spontanée P_S , on note que son apparition ou son évolution s'accompagne d'une contrainte spontanée et d'une anomalie de chaleur spécifique dans le domaine de température où P_S change rapidement. Nous avons donc comparé les anomalies enregistrées en A.T.D. et en dilatométrie pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et BaTiO_3 (tableau III-I). Dans le cas de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, nous avons déjà discuté de l'imprécision des valeurs trouvées. Pour BaTiO_3 , nous présentons les mesures de G. SHIRANE et A. TAKEDA (1952). En ce qui con-

cerne les mesures calorimétriques effectuées sur cette perovskite, plusieurs équipes de recherches s'y sont intéressés, sans obtenir toujours des valeurs cohérentes de chaleurs latentes.

TABLEAU III-I
Energies de transition et variations relatives de volume
de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et BaTiO_3

Composés	Transitions	ΔQ cal/mole	$\Delta V/V$ (10^{-4})
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$	$\beta \rightarrow \alpha$	8 ± 2	+5,8
	$\gamma \rightarrow \beta$	95 ± 11	-8,2
	$\delta \rightarrow \gamma$	480 ± 150	-31,2
BaTiO_3^*	Cub $\rightarrow$ Quad.	50 ± 5	+ 9,6
	Quad $\rightarrow$ Ortho.	22 ± 4	+ 2,2
	Ortho $\rightarrow$ Rhomb.	8 ± 2	-0,9

* d'après G. SHIRANE et A. TAKEDA (1952).

On constate, pour les deux composés, une évolution parallèle des chaleurs latentes et des anomalies de volume aux transitions de phase : plus la transition est énergétique, plus la variation relative du volume de maille $\Delta V/V$ est importante.

1.4 Ferroélectricité et cristallographie des pyrochlores

Malgré les nombreuses substitutions effectuées sur les ferroélectriques $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, il n'est pas possible actuellement de déduire des relations générales entre la ferroélectricité des pyrochlores et des grandeurs cristallographiques telles que : rayons ioniques, nature et distances de liaisons, structure des couches électroniques des cations, etc... L'étude diélectrique des diverses substitutions cationiques et anioniques des pyrochlores permet cependant quelques conclusions.

1.4.1 Substitutions cationiques sur le réseau $(B_2X_6)^{q-}$

Les octaèdres (BX_6) qui forment la charpente de la structure pyrochlore ont une importance essentielle dans les propriétés ferroélectriques des matériaux. Cette conclusion tirée de l'étude des perovskites et étendue à d'autres structures à réseau d'octaèdres peut être appliquée à la structure pyrochlore.

Le remplacement du niobium par le tantale et l'antimoine est très préjudiciable à la ferroélectricité et à l'antiferroélectricité, puisqu'on assiste à une décroissance très rapide des températures de transition. Ce phénomène se retrouve aussi dans beaucoup de ferroélectriques.

Nous avons regroupé sur le tableau III-J plusieurs ferroélectriques dont la structure contient des octaèdres d'oxygène. Les températures de transition paraélectrique $\rightarrow$ ferroélectrique sont pour tous fortement abaissées lorsqu'on remplace le niobium par le tantale.

TABLEAU III-J

Composés ferroélectriques à octaèdres d'oxygène : comparaison des points de Curie.*

Octaèdres (NbO_6)	T° C	Octaèdres (TaO_6)	T° C
$Sr_2Nb_2O_7$	1350°	$Sr_2Ta_2O_7$	-103°
$PbNb_2O_6$	570	$PbTa_2O_6$	260
$KNbO_3$	435	$KTaO_3$	T < -271,4
$LiNbO_3$	1210	$LiTaO_3$	665
$Cd_2Nb_2O_7$	-88	$Cd_2Ta_2O_7$	T < -269
$Cd_2Nb_2O_6S$	282	$Cd_2Ta_2O_6S$	T < -190

* d'après E.C. SUBBARAO (1971) et F. JONA (1962)

La décroissance la plus spectaculaire se produit lors du passage de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (1350°C) à $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (-103°C). J. CHAMINADE (1974) observe aussi cette décroissance lors de l'étude diélectrique de phases du type $\text{A}_2^{\text{II}}\text{NaB}_5^{\text{V}}\text{O}_{15}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}$ ou Ta). Il n'est donc pas étonnant de constater le même phénomène pour les pyrochlores.

$\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{S}$, par exemple, ne présente pas de propriétés ferroélectriques jusqu'à -190°C , contrairement à $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$.

Cette différence de comportement des composés au niobium et au tantale a été étudiée par G. BLASSE (1964) et, plus récemment, par J. GOODENOUGH et J. KAFALAS (1973). Ils constatent une augmentation du degré de covalence des liaisons lorsqu'on passe de Ta^{5+} à Nb^{5+} . Si la taille du cation B a une faible influence sur les propriétés électriques, l'existence de liaisons covalentes de type π entre l'oxygène et le métal entraîne un raccourcissement des distances. La formation de liaison π dépend de l'élément B et de l'environnement de l'oxygène. Elle est plus aisée lorsque les potentiels d'ionisation du métal sont plus élevés, les liaisons V-O et Nb-O sont ainsi plus covalentes que la liaison Ta-O.

A.W. SLEIGHT (1976) note aussi l'importance de la covalence de la liaison B-O lors de son étude récente du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-y}\text{Ta}_y\text{O}_7$. Dans $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, il y a probablement une transition de phase vers -73°C non accompagnée de propriétés ferroélectriques. Cette différence de comportement entre $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ est due à une plus grande polarisabilité des liaisons Nb-O. Un calcul d'ionicité des liaisons selon la méthode de B.F. LEVINE (1973) montre que les liaisons Nb-O sont plus covalentes que les liaisons Ta-O.

Il est probable que la contribution du cation B à l'apparition des dipôles électriques est très importante. Une distorsion cristallographique due au déplacement de ces cations par rapport au centre de l'octaèdre d'oxygène pourrait être envisageable. Si cette distorsion est plus faible pour les pyrochlores au tantale, l'énergie d'agitation thermique nécessaire pour ramener le tantale au centre de l'octaèdre d'oxygènes sera aussi plus faible et la transition ferroélectrique $\rightarrow$ paraélectrique apparaîtra à plus basse température.

Cette interprétation de l'apparition de la ferroélectricité dans les pyrochlores demande confirmation. Quelques auteurs ont cependant souligné dans leurs travaux le rôle joué par les liaisons covalentes dans les ferroélectriques (H.D. MEGAW, I.N. BELYAEV, G.A. SMOLENSKII). Pour ceux-ci, une transition de phase polaire serait due à un changement de degré de covalence des liaisons. Cette hypothèse générale n'est cependant pas encore suffisamment vérifiée. Dans le cas des pyrochlores, il est clair que la double influence de la masse du cation B et de la covalence des liaisons B-O joue un rôle important dans l'apparition de la ferroélectricité.

1.4.2 Substitutions cationiques sur le réseau (A₂X')^{q+}

L'encombrement de ce réseau va constituer un paramètre essentiel. Deux types de substitutions sont envisageables :

1.4.2.1 Le cation A est remplacé par un atome de plus petite taille (métaux de transition 3d, Mg²⁺)

On constate, dans ce cas, une faible évolution des températures de Curie. Les domaines des phases ferroélectriques sont moins étendus. Deux substitutions sont particulièrement remarquables :

- le remplacement de Cd²⁺ par Zn²⁺ dans Cd₂Nb₂O₆S, qui s'effectue sur un grand domaine et amène d'abord une élévation du point de Curie avant disparition complète de la ferroélectricité. Les cations Zn²⁺ et Cd²⁺, de même structure électronique, conviennent donc parfaitement aux conditions d'hybridation exigées en site 16d.

- le remplacement de Cd²⁺ par Mg²⁺ dans Cd₂Nb₂O₇ et Cd₂Nb₂O₆S, en faible quantité (15 % pour Cd₂Nb₂O₇, 40 % pour Cd₂Nb₂O₆S), qui stabilise les températures de transition et provoque l'apparition d'une nouvelle phase ferroélectrique ε. L'existence de cette phase, dont la structure n'a pas été examinée, pourrait avoir deux origines :

- soit la phase "anormale" (-73° C à -88° C) observée par V.A. ISUPOV dans Cd₂Nb₂O₇ ; sa symétrie serait alors rhomboédrique (groupe d'espace R3m) ;

- soit une stabilisation préférentielle d'une des deux structures proposées pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ en phase β (quadratique, groupe d'espace $\text{I4}_1\text{md}$, ou orthorhombique, groupe d'espace Ima2). Nous avons vu en effet que ces deux groupes spatiaux ont des propriétés très similaires et que les diffractogrammes de rayons X de la phase β ne permettaient pas de trancher en faveur de l'un des deux. Il est possible que Mg^{2+} , dont la couche électronique est complète, provoque l'apparition préférentielle d'un des deux états ferroélectriques dont les énergies libres doivent être sensiblement les mêmes. Le mécanisme de transition correspondant pourrait être celui proposé au tableau III-K.

TABLEAU III-K

Substitution $\text{Cd}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: mécanisme de transition de phase proposé.

Phases	α	ϵ	β	γ	δ
Groupe spatial	Fd3m	$\text{I4}_1\text{md}$	Ima2	R3m(?)	?
Orientation de P_S	0	(100)	(101)	(111)	0

Ce dédoublement de la transition ferroélectrique-paraélectrique des pyrochlores avait déjà été remarqué par V.A. ISUPOV (1958) dans l'étude du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$. Le comportement de Na^+ analogue à celui de Mg^{2+} , provient probablement de leur structure électronique identique ($2s^2, 2p^6$) et de leur couche électronique complète.

1.4.2.2 Le cation substitué à Cd^{2+} a un rayon ionique plus grand

Ce cas se rencontre lors des substitutions de Cd^{2+} par Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} . On assiste, pour ces systèmes, à une décroissance des températures de transition d'autant plus rapide que le cation substitué est de plus grosse taille. Ces résultats ont été récemment retrouvés par G. JEANNE et Coll. (1975), lors de substitutions cationiques effectuées sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Notons aussi que les pyrochlores $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Hg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ et $\text{Hg}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ préparés par A.W. SLEIGHT (1968) ne présentent pas de transitions de phase. L'étude diélectrique de $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ n'a pu être faite car les échantillons présentent une résistivité trop faible ($10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ à 20°C). Il est cependant probable que la plus grande taille du cation joue là encore un rôle essentiel.

1.4.3 Substitutions anioniques

1.4.3.1 Substitution oxygène-soufre

Ce remplacement de l'oxygène par le soufre en site 8b s'est révélé particulièrement intéressant puisqu'il a permis de découvrir le seul pyrochlore ferroélectrique à haute température actuellement connu, et d'isoler des phases ferroélectriques à température ambiante.

Les mesures diélectriques effectuées sur $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ rendent possible la comparaison de leurs propriétés ferroélectriques. On constate :

- des constantes diélectriques, des chaleurs de transition au point de Curie voisines ;
- dans les deux cas, des distorsions cristallographiques très faibles lors de la transition ferroélectrique-paraélectrique. La phase ferroélectrique est de symétrie quadratique ou orthorhombique ;
- des phases ferroélectriques dont le domaine en température est le même :
 - de -88°C à -188°C pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, soit un domaine de 100°
 - de 282°C à 184°C pour $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, soit un domaine de 98° .

Compte tenu des imprécisions de détermination des températures, cette similitude est remarquable. $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ sont donc, du point de vue de la ferroélectricité, très voisins. Le remplacement de l'oxygène par le soufre amène essentiellement une élévation des températures de transition. Cet accroissement des températures de transition est de 370° pour le point de Curie et de 372° pour la transition entre les deux états ferroélectriques. Cette substitution provoque aussi l'apparition d'une nouvelle phase δ non signalée dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Le changement de phase $\delta \rightarrow \gamma$ à 106°C de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ pourrait donc exister dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, mais à très basse température (quelques degrés Kelvin).

L'augmentation de l'encombrement géométrique du réseau $(\text{Cd}_2\text{X}')^{2+}$ entraînée par l'arrivée du soufre provoque donc une déstabilisation du réseau pyrochlore cubique à plus haute température et une réorganisation de la structure. Les sous-réseaux $(\text{Cd}_2\text{X}')^{2+}$ et $(\text{Nb}_2\text{O}_6)^{2-}$ devant s'interpénétrer pour former la structure pyrochlore, il est évident que la grande taille du réseau $(\text{Cd}_2\text{S})^{2+}$ va influencer les dimensions du réseau d'octaèdres. Les résultats expérimentaux montrent que cet effet stérique se traduit principalement par une élévation des températures de transition tandis que l'existence des dipôles ferroélectriques doit plutôt être attribuée aux distorsions du sous-réseau $(\text{Nb}_2\text{O}_6)^{2-}$.

La grande taille du sous-réseau $(\text{Cd}_2\text{S})^{2+}$ va permettre aussi d'augmenter les taux de substitution des cations A. La comparaison de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$, du point de vue de ces substitutions, montre que, pour les cations de grosses tailles (Ca^{2+} , Pb^{2+}), la fraction substituée reste voisine, mais que lorsqu'on a affaire à des cations plus petits le taux de substitution est nettement plus élevé dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$. Ce phénomène lié à la géométrie du réseau est particulièrement net avec le zinc (limite de substitution $x = 1,6$ dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et $x = 0,1$ dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), mais se retrouve aussi avec le magnésium ($x = 0,4$ dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et $x = 0,15$ dans $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) et les métaux de transition.

1.4.3.2 Substitution oxygène-fluor

Divers travaux réalisés au laboratoire ont montré que le remplacement de l'oxygène par le fluor, dans la structure pyrochlore, s'effectuait facilement. La préparation de matériaux du type $\text{Cd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{F}_2$ par D. LAGUITTON (1969) montre que cette substitution affecte aussi bien le sous-réseau $(\text{B}_2\text{X}_6)^{q-}$ que le sous-réseau $(\text{A}_2\text{X}')^{q+}$. Nous avons, de plus, constaté la disparition de la ferroélectricité dans les composés oxyfluorés. L'étude diélectrique du système $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Cd}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{F}_2$ en constitue un bon exemple. Dans cette solution solide, on a :

- une substitution de Nb^{5+} par Ti^{4+} effectuée sur le réseau $(\text{B}_2\text{X}_6)^{q-}$
- une substitution oxygène-fluor qui affecte les deux sous-réseaux.

La présence du fluor sur les sites 48f diminue le degré de covalence des liaisons B-X et va donc contribuer à faire disparaître les propriétés ferroélectriques. Ce phénomène déjà constaté avec le tantale va être encore amplifié avec le fluor, car la liaison, dans ce cas, est beaucoup moins covalente.

L'influence "maléfique" du fluor sur les propriétés ferroélectriques n'est pas réservée à la structure pyrochlore. On connaît actuellement peu de composés minéraux contenant du fluor qui soient ferroélectriques.

1.4.4 Conclusions

La revue des diverses substitutions effectuées sur les deux sous-réseaux $(\text{A}_2\text{X}')^{q+}$ et $(\text{B}_2\text{X}_6)^{q-}$ du pyrochlore aboutit aux conclusions suivantes :

- influence prépondérante du cation B et de la covalence des liaisons B-X sur les propriétés ferroélectriques des matériaux ;
- importance de la taille du réseau $(\text{A}_2\text{X}')$ qui doit "commander" les températures de transition. Le rôle joué par les liaisons A-X dans le mécanisme est moins explicite, mais la structure électronique du cation A agissant sur l'encombrement du réseau $(\text{A}_2\text{X}')$ contribue directement à l'évolution des températures de transition.

II - LA STRUCTURE PYROCHLORE : PROBLEMES CRISTALLOCHIMIQUES

2.1 Examen des distances de liaison

Nous avons regroupé dans le tableau III-L les résultats des affinements de structure que nous avons réalisés. Les distances interatomiques sont déterminées avec une précision de 0,02 Å et comparées à celles de $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (A.W. SLEIGHT, 1968) et $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (F. BRISSE, 1972).

L'étude structurale de tous ces composés pyrochlores montre que le paramètre de position anionique $x(48f)$ prend des valeurs assez faibles.

L'examen des distances A-X des composés au mercure montre que la distance Hg-F moyenne dans les oxyfluorures (OF) est $d_{\text{Hg-F(OF)}} = 2,63$ Å. Elle est de 2,75 Å dans les thiofluorures (SF). Dans les deux cas, la distance Hg-F est nettement supérieure à celle trouvée dans HgF_2 ($d_{\text{Hg-F}} = 2,40$ Å).

Il existe donc de faibles interactions entre le mercure et ses six voisins fluor appartenant au sous-réseau $(\text{M}_2\text{F}_6)^{2-}$, comme le montre la figure III-4 où nous présentons la coordinence 6+2 du mercure dans le site 16d.

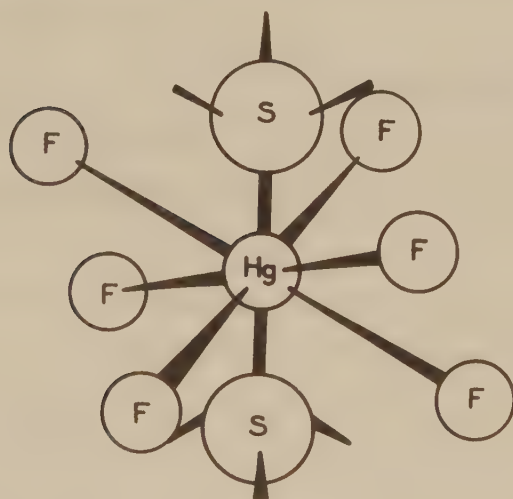


Figure III-4

Cette distance Hg-F dépend non seulement des coordinences qui, dans

TABLEAU III-L

Composés pyrochlores $A_2B_2X_6X'$: résultats des études cristallographique et infrarouge.

Composés	Volume A^3	$x(48f)$ A	$dA_{\bar{O}}X$ A	$dA_{\bar{O}}X'$ A	$dB_{\bar{O}}X$ A	$\nu B-X$ cm^{-1}	$\Delta\nu B-X$ cm^{-1}
$Hg_2Mg_2F_6O$	1086	0,3194 (22)	2,60	2,23	1,95	495	50
$Hg_2Ni_2F_6O$	1101	0,3165 (42)	2,63	2,24	1,95	465	45
$Hg_2Zn_2F_6O$	1103	0,3179 (41)	2,62	2,24	1,96	467	47
$Hg_2Cu_2F_6O$	1120					475	65
$Hg_2Co_2F_6O$	1131	0,3194 (21)	2,63	2,26	1,98	445	80
$Hg_2Mg_2F_6S$	1224			2,32		410	20
$Hg_2Ni_2F_6S$	1228	0,3152 (25)	2,74	2,32	2,02	412	22
$Hg_2Zn_2F_6S$	1253	0,321 (2)	2,71	2,33	2,05	400	35
$Hg_2Cu_2F_6S$	1237	0,3122 (43)	2,77	2,32	2,01	450	0
$Hg_2Co_2F_6S$	1261	0,3153 (33)	2,76	2,34	2,04	402	22
$Hg_2Mn_2F_6S$	1315	0,3185 (22)	2,78	2,37	2,08	380	15
$Cd_2Ta_2O_7^*$	1115	0,317	2,64	2,25	1,96	700	110
$Cd_2Nb_2O_7$	1117	0,3163 (14)	2,64	2,24	1,96	635	55
$Hg_2Nb_2O_7^{**}$	1142	0,323 (2)	2,61	2,26	2,00		

* F. BRISSE (1972)

** A.W. SLEIGHT (1968)

les deux séries (OF) et (SF) sont identiques, mais également de la taille respective des deux sous-réseaux $(\text{Hg}_2\text{X}')^{2+}$ et $(\text{M}_2\text{F}_6)^{2-}$.

La distance moyenne de la liaison Hg-O est de 2,24 Å et varie de 2,23 Å dans $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$ à 2,26 Å dans $\text{Hg}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Pour les composés thiofluorés, les distances Hg-S varient de 2,32 Å dans $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{S}$ à 2,37 Å dans $\text{Hg}_2\text{Mn}_2\text{F}_6\text{S}$ (d Hg-S moyenne = 2,33 Å). La liaison Hg-O est donc plus longue que dans l'oxyde HgO (d Hg-O = 2,03 Å), tandis que la liaison Hg-S est plus courte que celle trouvée dans le sulfure HgS (d Hg-S = 2,53 Å).

De la même façon, si l'on examine les distances M-F, par exemple Ni-F, entre l'oxyfluorure et le thiofluorure, on constate qu'elles varient : d Ni-F(OF) = 1,95 Å, tandis que d Ni-F(SF) = 2,02 Å.

Toutes ces comparaisons indiquent donc une certaine élasticité des liaisons : les deux sous-réseaux $(\text{A}_2\text{X}')^{q+}$ et $(\text{B}_2\text{X}_6)^{q-}$ doivent modifier leurs dimensions pour pouvoir s'interpénétrer. La liaison A-X' est remarquablement courte : dans les pyrochlores $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, la distance Cd-O est de 2,24 Å à 2,25 Å et le cadmium se retrouve pratiquement en coordination 2, tandis que dans CdO (coordination 6) elle est de 2,35 Å. Cette liaison très forte doit être responsable de l'impossibilité de synthétiser les composés de la série $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{O}$ (M = Ni^{2+} , Zn^{2+} , etc...). Elle doit en effet empêcher le sous-réseau $(\text{Cd}_2\text{O})^{2+}$ de se dilater suffisamment pour s'imbriquer dans le réseau $(\text{M}_2\text{F}_6)^{2-}$.

2.2 Evolution des volumes de maille

Nous avons déjà discuté du caractère particulier du site 8b dans la structure pyrochlore et de l'influence de la nature de l'anion qui l'occupe sur la ferroélectricité.

Trois types d'anions peuvent occuper ce site : le fluor, l'oxygène, le soufre.

Si le soufre est effectivement localisé en site 8b, la localisation par rayons X de l'oxygène et du fluor est difficile à préciser. L'indépendance relative des deux sous-réseaux $(\text{A}_2\text{X}')^{q+}$ et

$(B_2X_6)^{q-}$ a donc été établie par la synthèse des pyrochlores $Cd_2Nb_2O_6S$, $Cd_2M_2F_6S$ et $Hg_2M_2F_6S$ (M = cations de transitions 3d).

Nous avons représenté sur la figure III-5 la variation du volume de maille des composés $Hg_2M_2F_6O$, $Hg_2M_2F_6S$ et $Cd_2M_2F_6S$ en fonction du numéro atomique Z du cation situé en site 16c ; les trois dérivés du magnésium y figurent pour comparaison.

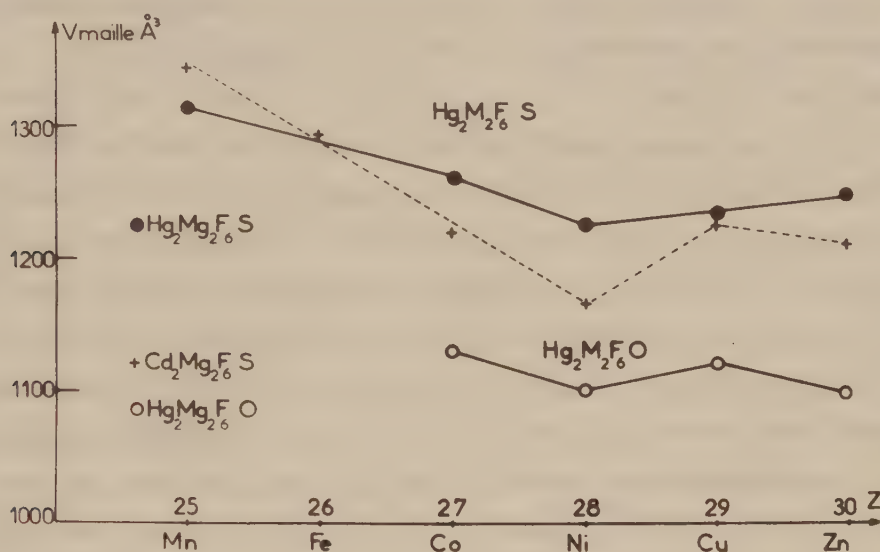


Figure III-5

L'évolution du volume de maille est conforme aux prévisions de la théorie du champ cristallin.

Si on compare la variation de volume entre la série des oxyfluorures de mercure et celle des thiofluorures, on constate que, pour un même cation, celle-ci est pratiquement constante ($\Delta V = 130 \text{ Å}^3$). Cette variation est en bon accord avec l'augmentation de volume provoquée par la substitution des huit oxygènes de la maille par huit soufres puisque la variation de volume ΔV calculée à partir des valeurs moyennes des rayons ioniques des deux anions en coordinence IV ($r S^{2-} = 1,84 \text{ Å}$, $r O^{2-} = 1,38 \text{ Å}$) est de 120 Å^3 .

Le comportement des pyrochlores au cuivre est cependant très particulier. Les composés $Cd_2Cu_2F_6S$ et $Hg_2Cu_2F_6O$ présentent

une déformation de maille, rhomboédrique pour le premier, quadratique pour le second, tandis que $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$ a une maille de symétrie cubique. Cette déformation de maille, vraisemblablement due à un effet Jahn-Teller, n'est pas observable dans $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$, comme le confirme l'étude structurale de ce composé. Le paramètre de position $x(48f)$, calculé pour ce dernier pyrochlore, est le plus faible de la série (0,3122) (cf. tableau III-L) et correspond à un octaèdre de coordination parfaitement régulier comme le montre la variation des distances fluor-fluor avec le paramètre de position (octaèdre régulier lorsque $x = 0,3125$).

La non-observation de distorsion de maille par effet Jahn-Teller se rencontre dans peu de composés du cuivre divalent. Pour les matériaux de structure pyrochlore, V.R. HOPPE et R. JESSE (1973) signalent l'existence de composés cubiques de formule $\text{CsCuM}^{\text{III}}\text{F}_6$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{In}, \text{Tl}, \text{Sc}, \text{Mn}, \text{Rh}, \text{Co}$) et dans RbCuCoF_6 . Lorsque le cation A a une plus petite taille ($A = \text{Rb}^+$ ou K^+), les pyrochlores cristallisent dans une maille non cubique. Le même phénomène apparaît dans les pyrochlores au mercure : $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$ est cubique, son volume de maille est de $1237 \text{ \AA}^3$, tandis que $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}$, de volume moins important ($1120 \text{ \AA}^3$) est quadratique. On peut supposer que l'augmentation du volume de maille et des distances de liaisons diminue l'interaction Cu-F et fait disparaître l'effet Jahn-Teller dans les pyrochlores.

R.D. SHANNON et C. CALVO (1973) ont effectué une compilation des composés oxygénés de Cu^{2+} dans un site octaédrique, qui présentent une déformation de maille du fait de l'effet Jahn-Teller. La variation des distances moyennes $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ calculées dans ces matériaux peut être reliée à la distorsion de l'octaèdre (CuO_6). Ces auteurs montrent qu'il existe une valeur critique (2,07 Å) de cette distance en-dessous de laquelle cette distorsion disparaît. Aucune étude de ce type n'a été entreprise sur les composés contenant des octaèdres (CuF_6).

2.3 Spectrophotométrie d'absorption infrarouge des pyrochlores Relation avec la structure

Nous avons déjà cité les divers travaux de spectrophotométrie d'absorption infrarouge réalisés sur des composés de structure pyrochlore. Si le nombre de bandes d'absorption prévu est le même pour tous les auteurs (sept bandes), leur attribution est beaucoup plus discutée.

R. MAC CAULEY (1973) et C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF (1974) ont montré que la bande d'absorption la plus énergétique pouvait être considérée, sans conteste, comme une vibration de l'octaèdre (BX_6). Pour les pyrochlores oxygénés, la fréquence de cette bande, appelée ν_{B-X} sur le tableau III-L, correspond à la liaison B-O qui est la plus courte dans la structure pyrochlore.

J. MAC CAFFREY et Coll. (1971) ont étudié l'évolution de la fréquence d'absorption ν_{B-X} dans les familles de composés $Ln_2Ti_2O_7$ et $Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln = La^{3+} \dots Lu^{3+}$). Ils portent les valeurs de ν_{B-X} en fonction du volume de maille des pyrochlores et constatent qu'une loi linéaire est suivie, les plus hautes fréquences correspondant aux plus petites mailles.

Reprenant les résultats expérimentaux de ces auteurs et ceux de F. BRISSE et Coll. (1968), nous avons tenté de relier les valeurs de ν_{B-X} trouvées aux distances interatomiques Ti-O et Sn-O (figure III-6). Les distances Sn-O utilisées nous ont été fournies par Y. CALAGE et J. PANNETIER (1976) et les distances Ti-O déterminées par F. BRISSE. On note qu'une loi linéaire est suivie dans la variation de ν_{B-X} avec la longueur de la liaison B-O. Pour une famille de composés, la fréquence considérée dépend essentiellement de la distance de liaison B-O.

Nous avons aussi fait figurer les résultats de notre étude des pyrochlores $Hg_2M_2^{II}F_6S$ et $Hg_2M_2^{II}F_6O$. Une loi de variation linéaire de la fréquence de la bande d'absorption la plus énergétique avec la longueur de la liaison $M^{II}-F$ est assez bien suivie. Les fréquences d'absorption ν_{B-X} les plus hautes correspondent aux distances métal-fluor les plus courtes.

Les composés $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$ ont un comportement particulier. Pour $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$, le point expérimental ($d \text{ Cu-F} = 2,01 \text{ \AA}$, $\nu \text{ Cu-F} = 450 \text{ cm}^{-1}$) s'écarte des valeurs trouvées pour les autres pyrochlores $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$. Ceci est probablement lié aux particularités de ce composé déjà soulignées dans l'étude structurale. Pour $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$, cet écart provient probablement de la masse du magnésium qui est beaucoup plus faible que celle des autres cations B.

L'analyse du dédoublement des bandes d'absorption a aussi été menée par C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF sur $\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{O}_6$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Ce dédoublement dépend de la déformation de l'octaèdre de coordination. Dans le cas des vibrations de valence de l'octaèdre (BX_6), il va être sensible à la géométrie de l'octaèdre et à son aplatissement plus ou moins prononcé. Il va donc dépendre de la valeur du paramètre structural $x(48f)$.

Ayant déterminé les paramètres de position de la plupart des composés $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$, nous avons pu les comparer à l'éclatement des deux vibrations de valence de l'octaèdre (cet éclatement est noté $\Delta\nu_{\text{B-X}}$ sur le tableau III-L

Pour les composés oxygénés, $\Delta\nu_{\text{B-X}}$ vaut environ 50 cm^{-1} (cas du nickel, du zinc et du magnésium). Les spectres d'absorption infrarouge de ces trois pyrochlores sont d'ailleurs très voisins. Le composé $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{O}$ non cubique a un dédoublement $\Delta\nu$ beaucoup plus élevé, attribuable probablement à la distorsion Jahn-Teller de l'octaèdre CuF_6 .

Pour la famille des thiofluorés, l'augmentation de $\Delta\nu_{\text{B-X}}$ avec le paramètre de position est assez bien suivie. On note aussi le comportement particulier de $\text{Hg}_2\text{Cu}_2\text{F}_6\text{S}$ pour lequel cet éclatement est nul. Ce résultat est en bon accord avec l'étude structurale : on trouve un paramètre de position de 0,312, c'est-à-dire un octaèdre (CuF_6) parfaitement régulier et des distances F-F toutes égales ($d \text{ F-F} = 2,85 \text{ \AA}$).

L'analyse de la bande d'absorption située entre 250 et 415 cm^{-1} conduit à des résultats analogues. Les fréquences de vibrations observées sont cependant moins directement reliables aux paramètres structuraux : taille et masse des cations, volume de maille,

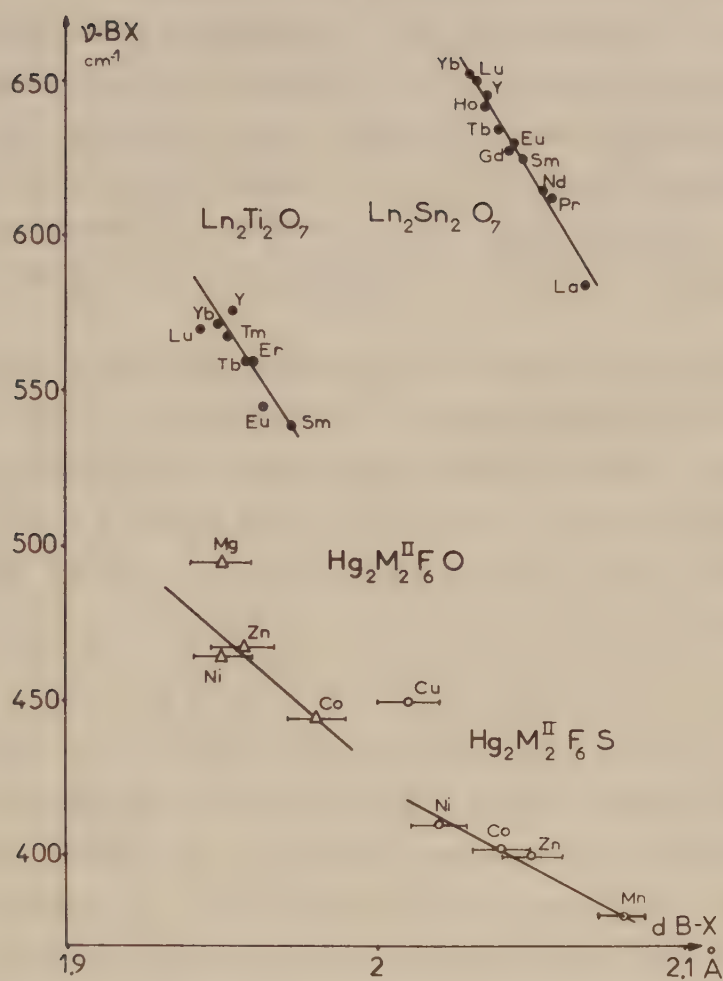


Figure III-6

Variations de la fréquence de vibration ν_{B-X}
avec la longueur de la liaison B-X

distances interatomiques. C. ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF attribue cette bande à une vibration de déformation de l'octaèdre.

Pour le composé $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$, l'apparition d'une troisième bande d'absorption intense à 247 cm^{-1} (figure II-37 et tableau II-I) s'interprète assez bien en l'attribuant à une vibration $\text{Hg}-\text{O}$. On a en effet un raccourcissement de cette liaison ($2,23\text{ \AA}$ dans $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$ contre $2,24\text{ \AA}$ dans $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$) et la vibration considérée voit sa fréquence augmenter (247 cm^{-1} pour $\text{Hg}_2\text{Mg}_2\text{F}_6\text{O}$ contre 205 cm^{-1} dans $\text{Hg}_2\text{Ni}_2\text{F}_6\text{O}$).

La spectrophotométrie d'absorption infrarouge permet donc, dans une série de composés donnée, de contrôler les résultats cristallographiques. Cette technique permet aussi de trancher entre deux types structuraux lorsque la diffraction des rayons X s'avère insuffisante. R. MAC CAULEY (1973) a ainsi pu montrer que des composés de la famille $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ étaient de structure fluorine. La fluorine a en effet un seul mode actif en infrarouge contre sept pour le pyrochlore. Le spectre d'absorption infrarouge d'un composé de ce type va donc s'en trouver très simplifié. Nous avons utilisé ce test pour confirmer la structure du composé " $\text{Hg}_2\text{Cd}_2\text{F}_6\text{S}$ ". Ce matériau ne présente aucune des bandes caractéristiques des pyrochlores ; on observe un maximum d'absorption très large aux environs de 250 cm^{-1} qui confirme donc sa structure fluorine déficitaire. Rappelons que la diffraction des rayons X n'avait pas permis de trancher entre les deux types structuraux fluorine et pyrochlore.

CONCLUSION

Au stade actuel de nos travaux, il semble nécessaire de tirer quelques conclusions et de formuler quelques critiques sur les résultats expérimentaux et les hypothèses qui ont été avancés.

En premier lieu, nous avons isolé trois nouvelles familles de pyrochlores : les oxyfluorures $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$, les thiofluorures $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ et des oxydes contenant du bismuth trivalent $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$. La synthèse des pyrochlores au mercure, dans des conditions expérimentales difficiles, constitue une contribution originale. Nous avons aussi augmenté le nombre de composés $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{V}}\text{O}_7$ préparés par G.I. GOLOVSHCHIKOVA, tout en développant leur cristallogénèse.

L'intérêt présenté par les ferroélectriques $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ nous a amené à tenter d'en fabriquer des cristaux par la méthode des flux. Pour le pyroniobate de cadmium, les essais se sont avérés satisfaisants, mais nous n'avons pu fabriquer de cristaux de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$.

Par la suite, nous avons précisé les propriétés physiques et structurales de ces matériaux. Nous avons mis au point ou utilisé diverses techniques expérimentales : diffraction des rayons X, méthode

diélectrique, A.T.D., dilatométrie, optique non-linéaire et infra-rouge. L'emploi de ces modes d'investigation a permis :

- la découverte de deux nouveaux pyrochlores ferroélectriques : $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$ et $\text{Cd}_2\text{ZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$. Ces composés sont les premiers de cette famille structurale à présenter des phases ferroélectriques en haute température. Les transitions de phase sont du premier ordre. L'évolution des températures de transformation avec les substitutions anioniques et cationiques a été suivie. Elle a permis d'isoler des phases ferroélectriques à température ambiante et d'y trouver des propriétés intéressantes du point de vue de l'optique non-linéaire.
- La mise en évidence de phases antiferroélectriques dans les pyrochlores $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ et $\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$. Les transitions de phase sont "diffuses", leurs propriétés sont analogues à celles décrites dans des travaux antérieurs. La nature cristallographique de ces phases n'est pas déterminée et pose quelques problèmes.
- L'étude structurale de plusieurs pyrochlores cubiques $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_6\text{X}'$. La détermination du paramètre de position et des distances interatomiques a pu être effectuée et confirmée par la spectrophotométrie d'absorption infrarouge. Nous montrons la validité de la description de la structure présentée par J. PANNETIER et J. LUCAS, et l'intérêt d'une décomposition en deux sous-réseaux.

La faiblesse des distorsions de maille des phases ferroélectriques n'a pas permis la détermination exacte de leur structure. L'origine de la ferroélectricité dans les pyrochlores est donc loin d'être clarifiée. Il en est de même pour d'autres matériaux de structure beaucoup plus simple (perovskite, par exemple). Cependant, nous avons pu tirer quelques conclusions sur l'importance relative des paramètres cristallochimiques : covalence des liaisons, encombrement des deux sous-réseaux, taille et structure électronique des ions.

Utilisant les travaux théoriques de K. AIZU, I.S. ZHELUDEV et L.A. SHUVALOV sur la symétrie des phases ferroélectriques, nous proposons un mécanisme d'explication des transitions de phase pour les pyrochlores ferroélectriques, et nous le confrontons aux résultats expérimentaux. Cette méthode d'investigation commence à être employée

en chimie du solide, elle se révèle en effet très puissante. Deux approches sont possibles :

a) Connaissant la structure des matériaux (notamment le groupe d'espace), on peut prévoir leurs propriétés : ferroélastique, ferroélectrique, ferromagnétique, etc...

b) Ayant mis en évidence les propriétés physiques de certains des composés (ferroélectricité, doublage de fréquence, magnétisme...), on peut émettre des hypothèses sur leur structure cristallographique.

La synthèse de nouveaux matériaux ayant beaucoup progressée ces dernières années, nous pensons que la démarche précédente mérite d'être étendue à d'autres structures que celle des pyrochlores. Pour cette dernière, il nous paraît utile de poursuivre l'étude cristallographique des phases ferroélectriques et antiferroélectriques. L'enregistrement des intensités de diffraction de monocristaux de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ et $\text{Bi}_2\text{M}^{\text{III}}\text{NbO}_7$ permettrait peut être de vérifier le bien-fondé des hypothèses structurales que nous avons émises.

L'étude magnétique des pyrochlores $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2^{\text{II}}\text{F}_6\text{O}$ mérite également un développement bien que les interactions magnétiques semblent faibles. La recherche d'autres pyrochlores ferroélectriques ou la mise en évidence d'autres propriétés (magnéto-ferroélectricité, ferroélasticité, relaxation diélectrique, etc...) peuvent aussi être envisagées.

BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie "pyrochlores" que nous présentons s'est orientée naturellement vers les travaux décrivant les propriétés structurales et physiques de ces matériaux. Une étude bibliographique plus générale a déjà été effectuée par J. PANNETIER (Thèse, 1974) : nous l'avons simplement étendue aux années 1974 et 1975.

Les articles auxquels nous faisons référence sont classés par ordre chronologique et, pour chaque année, par ordre alphabétique.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux travaux concernant les propriétés diélectriques des pyrochlores, et nous avons effectué une compilation des ferroélectriques et antiferroélectriques de ce type structural. Les résultats essentiels de cette étude sont regroupés sur le tableau B, et appellent quelques commentaires.

- On remarque, en premier lieu, le petit nombre de matériaux concernés : trois composés sont ferroélectriques, tous les autres possèdent des phases antiferroélectriques ou de nature polaire indéterminée. Dans tous les cas, la structure des phases polaires est inconnue.

- D'un point de vue chronologique, c'est en 1952, dans le pyroniobate de cadmium, que des phases ferroélectriques ont été mises en évidence pour la première fois. Les recherches d'autres matériaux ferroélectriques de structure pyrochlore se sont longtemps soldées par des échecs, et ont conduit à considérer $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ comme un "marginal" dans la famille pyrochlore. Depuis 1970, l'effort accompli en ce domaine par des équipes soviétiques et françaises s'est révélé fructueux. Actuellement, une vingtaine de matériaux pyrochlores présentant des phases polaires a été signalée.

La famille des pyrochlores ferroélectriques et antiferroélectriques ne connaît pas, pour le moment, de problèmes de surpopulation. Ce domaine d'études largement méconnu mérite, à notre avis, un développement plus important que celui qui lui est actuellement consacré.

TABLEAU B

PYROCHLORES FERROELECTRIQUES ET ANTIFERROELECTRIQUES

Nom du composé	Auteurs	Nature	Température de transition (° Celsius)	Remarques
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	COOK-JAFFE 1952	F	$T_C = -88^\circ \text{C}$ $T_t = -188$	- structure des phases polaires inconnue - anomalie au point de Curie
$\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	HULM 1953	AF ?	$T_t = -258$	- distorsion rhomboédrique en basse température
$\text{Pb}_2\text{GaNbO}_6$	DEMURDOV & Coll. 1970	AF	$T_t = -243$	- transition de phase peu marquée - structure de la phase polaire inconnue
$\text{Pb}_2\text{BiNbO}_6$	"	AF	$T_t = -235$	"
$\text{Pb}_2\text{Cd}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_6$	"	AF	$T_t = -237$	"
$\text{Pb}_2\text{Cd}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_6$	"	AF	$T_t = -253$	"
$\text{Cd}_2\text{FeNbO}_6$	VENEVTSSEV & Col. 1970	?	$T_t = -203$	- pas de cycle d'hystérésis - structure inconnue
$\text{Cd}_2\text{CrNbO}_6$	"	?	$T_t = -153$	"
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$	BERNARD-PANNETIER 1971	F	$T_C = 282$ $T_t = 184 \text{ et } 106$	- deux phases ferroélectriques à $T_t > 106^\circ \text{C}$ - une phase antiferro à $T_t < 106^\circ \text{C}$
PbLaZrNbO_7	BELYAEV & Coll. 1972	?	$T_t = 515$	- maille pseudocubique - à 20°C , légère distorsion non précisée
PbLaHfNbO_7	"	?	$T_t = 530$	"
PbBiTiTaO_7	"	?	$T_t = 585$	"
$\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$	GOLOVSHCHIKOVA & Coll. 1972	AF	$T_t = -80$	- transition de phase diffuse
$\text{Bi}_2\text{ScNbO}_7$	"	AF	$T_t = 300 \text{ et } 0$	"
$\text{Bi}_2\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$	"	AF	$T_t = -120$	"
$\text{Bi}_2\text{V}_{12/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_7$	"	AF	$T_t = -150$	"
$\text{CdZnNb}_2\text{O}_6\text{S}$	BERNARD-PANNETIER 1973	F	$T_C = 304^\circ$ $T_t = 272$	- ferroélectrique $272 < T < 304^\circ \text{C}$ - antiferroélectrique $T < 272^\circ \text{C}$ - à 20°C , distorsion quadratique
$\text{Bi}_2\text{CrNbO}_7$	BERNARD & Coll. 1976	AF	$T_t = -163$	- transition de phase diffuse
$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	"	AF	$T_t = -73$	"
$\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$	GANNE-TOURNOUX 1976	F?	$T_C = 287$	- pas de distorsion de maille - forte conductivité

F = phase ferroélectrique
AF = phase antiferroélectrique

T_C = température du point de Curie
 T_t = autre température de transition.

1894

P. CURIE

Sur la symétrie dans les phénomènes physiques

J. Phys. Série 3, 3, p. 393

1930

C.B. SAWYER - CH. TOWER

Phys. Rev. 35, 269

1951

E. SAWAGUCHI - G. SHIRANE - Y. TAKAGI

J. Phys. Soc. Jap. 6, p. 333

1952

W.R. COOK Jr - H. JAFFE

Ferroelectricity in oxides of fluorite structure

Phys. Rev. 88, p. 1426

G. SHIRANE - A. TAKEDA

J. Phys. Soc. Japan 7, 1

E. WAINER - C. WENTWORTH

Niobate and tantalate dielectrics

J. Amer. Ceram. Soc. 35 (8), p. 207-214

1953

W.R. COOK Jr - H. JAFFE

Ferroelectricity in oxides of F.C.C. structure

Phys. Rev. 89 (6), p. 1297-1298

1953

G. GOODMAN

J. Amer. Ceram. Soc. 36, p. 386

J.K. HULM

Low. Temperature dielectric properties of cadmium and lead niobates
Phys. Rev. 92, p. 504

ET. JAYNES

"Ferroelectricity", Princeton University Press, Princeton

G. SHIRANE - R. PEPINSKY

Dielectric properties and phase transitions of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and
 $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Phys. Rev. 92, p. 504

1954

A.F. DEVONSHIRE

"Theory of Ferroelectrics",

Phil, Mag, Suppl, 3, 86

1955

H.R. DANNER - R. PEPINSKY

Specific Heat anomaly of ferroelectric cadmium niobate at the
Curie Temperature

Phys. Rev. 99 (4), p.1215-1217

1955

F. JONA - G. SHIRANE - R. PEPINSKY

Dielectric, X-ray and optical study of ferroelectric $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$
and related compounds

Phys. Rev. 98 (4), p. 903-909

1956

B. LEWIS, E. A. D. WHITE

Structure and phase transitions of ferroelectric sodium-cadmium niobates
J. Electronics, 1 (6), p. 646-664

R. S. ROTH

Pyrochlore-type compounds containing double oxides of trivalent
and tetravalent ions.

J. Res. Nat. Bur. Std. 56, 17

1957

A. de BRETTEVILLE - F.A. HALDEN - T. VASILOS - L. REED

Dielectric studies in the system $\text{CdO-Nb}_2\text{O}_5$

J. Amer. Ceram. Soc. 40 (3), p. 86-89

1958

I.G. ISMAILZADE (a)

Crystal structure of the system $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-NaBiNb}_2\text{O}_7$

Kristallografiya

1958

I.G. ISMAILZADE (b)

Structure de niobates et tantalates de métaux bivalents et leurs solutions solides

Izv. Akad. Nauk. SSSR, 22 (12), p. 1485-1487

V.A. ISUPOV - O.K. KHOMUTETSKII

Dielectric polarisation of cadmium niobate and certain related solid solutions

Sov. Phys. Tech. Phys. 2, p. 2513-2523

1961

L. REED

Phase equilibria in the system cadmium oxide-niobium oxide

J. Amer. Ceram. Soc. 44 (11), p. 576

R.S. ROTH

Phase equilibria in the system cadmium oxide-niobium oxide

J. Amer. Ceram. Soc. 44 (2), p. 49-50

L.A. SHUVALOV - A.S. SONIN

The cristallography of antiferroelectrics

Sov. Phys. Cristallography - Vol. 6 n° 3, p. 258-262

1962

F. JONA - G. SHIRANE

"Ferroelectric crystals"

Pergamon Press - New-York

1963

V.A. ISUPOV - V.N. SKUBITSKII

Elastic and piezoelectric properties of cadmium pyroniobates in strong electric fields

Fiz. Tverd. Tela 5 (3), p. 563-564

M. KESTIGIAN

Preparation of $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ single crystals from a CdF_2 melt.

J. Amer. Ceram. Soc. 46 (11), p. 563

1964

I. N. BELYAEV - L.N. AVERYANDVA - I.I. BELYAEVA

Nouveaux composés à structure pyrochlore

Kristallografiya, 9 (2), p. 220-221

G. BLASSE

Qualitative approach to the structural differences between some mixed metal oxides containing Sb^{5+} , Nb^{5+} and Ta^{5+}

J. Inorg. Nucl. Chem.; Vol. 26, p. 1191-1199

R.C. MILLER

Optical harmonic generation in single crystal BaTiO_3

Phys. Rev., 134 A, p. 1313-1319

1965

D.T. CROMER - J.T. WABER

Scattering factors computed from relativistic Dirac-Slater wave functions

Acta. Cryst., 18, p. 104

1965

D.T. CROMER

Anomalous dispersion corrections computed from self-consistent field relativistic Dirac-Slater wave functions.

Acta. Cryst. 18, p. 17-24

M. TOKONAMI

Atomic Scattering factor for O^{2-}

Acta. Cryst. 19, p. 486

1966

J.C. COUSSEINS

Sur le système $KF-CdF_2$

C.R. Acad. Sci. Paris, 263, p. 585-587

A. LE TRAON

Le dipole ferroélectrique dans $BaTiO_3$. Son intervention dans les transitions de phase et dans certains phénomènes de relaxation.

Thèse d'Etat - Rennes

1967

D. BABEL - G. PAUSEWANG - W. VIEBAHN

Die struktur einiger Fluoride, Oxide und Oxidfluoride AMe_2X_6 der $RbNiCrF_6$ Typ.

Z. Naturforsch, 22b, p. 1219-1220

1967

N. GERARD

Contribution à l'étude de la dégradation thermique de l'acide oxalique et des oxalates alcalino-terreux hydratés.

Thèse d'Etat - Dijon

L.G. NIKOFOROV - V.M. PETROV - Yu.N. VENEVTSEV

Investigation of some lead and bismuth containing substances with pyrochlore structure

Bull. Acad. Sc. URSS, Phys. Ser. 7 (31), p. 1092-1095

1968

P. BARRET - N. GERARD - G. WATELLE - MARION

Enceinte chauffante à atmosphère contrôlée pour diffractomètre des rayons X

Bull. Soc. Chim. Fr. 8, p. 3172-3176

F. BRISSE - O. KNOP

Pyrochlores III : X-ray, neutron, infrared and dielectric studies of $A_2Sn_2O_7$ stannates

Can. J. Chem. 46, p. 859-873

F. EMMENEGGER - A. PETERMANN

Transport reactions and crystal growth of transition metal niobates

J. Cryst. Growth, 2, p. 33-39

O. KNOP - F. BRISSE - R.E. MEADS - J. BAINBRIDGE

Pyrochlores IV : Crystallographic and Mossbauer studies of A_2FeSbO_7 pyrochlores.

Can. J. Chem. 46, p. 3829-3832

1969

E. ASCHER

Article présenté au second Meeting international de Ferroélectricité
4 Septembre KYOTO

The interactions between magnetization and polarization. Phenomenological
symmetry considerations on boracites.

I.N. BELYAEV - D.S. LESNYKH - T.G. LUPEIKO

The preparation and certain physico-chemical properties of thallium (I)
metaniobates

Russ. J. Inorg. Chem. 14 (3), p. 338-340

H.R. HOEKSTRA - S. SIEGEL / A.W. SLEIGHT

Variation of the oxygen positional parameter in pyrochlores

Inorg. Chem. 8 (9), p. 2039-2040

W.E. KLEE - G. WEITZ

Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore type compounds
in the series $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Re}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

J. Inorg. Nucl. Chem. 31, p. 2367-2372

O. KNOP - F. BRISSE - L. CASTELLIZ

Pyrochlores V : thermoanalytic, X-ray, neutron, infrared and dielectric
studies of $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ titanates

Can. J. Chem. 47, p. 971-990

D. LAGUITTON - J. LUCAS

Synthèse de nouvelles pyrochlores oxyfluorées

C. R. Acad. Sci. Paris, 269C, p. 105

D. LAGUITTON - J. LUCAS

Substitution oxygène-fluor dans la pyrochlore $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

C. R. Acad. Sci. Paris, 269C, p. 228

1969

R.D. SHANNON - C.T. PREWITT

Effective ionic radii in oxides and fluorides

Acta. Cryst. B.25, p. 925

1970

K.AIZU

Possible species of ferromagnetic, ferroelectric and ferroelastic crystals

Phys. Rev. B.2 (3), p. 754-772

D.G. DEMUROV - L.G. NIKIFOROV - A.S. VISKOV - Yu.N. VENEVTSEV

New antiferroelectrics having the pyrochlore structure

Sov. Phys. Solid State, 11 (12), p. 3089-3090

G. DOLINO - J. LAJZEROWICZ - M. VALLADE

Second harmonic light scattering by domains in ferroelectric Triglycine Sulfate

Phys. Rev., B 2 (6), p. 2194-2200

A.M. GOLUB - NGUYEN CHONG UEN - F.F. GRIGORENKO

Cadmium niobates

Russ. J. Inorg. Chem. 15 (1), p. 12-14

L. GOULPEAU

Relaxation des parois de domaines antiferroélectriques, champ agissant et énergie d'activation. Application au zirconate de plomb.

Thèse - Rennes

1970

J. JERPHAGNON

Invariants of the third-rank cartesian tensor : optical nonlinear susceptibilities

Phys. Rev. B 2, p. 1091-1098

J.Y. MOISAN - J. PANNETIER - J. LUCAS

Antimoniates de cadmium et de plomb. Etude de quelques substitutions

C.R. Acad. Sci. Paris, 271, p. 403-405

J. PANNETIER - J. LUCAS

Nouvelle description de la structure pyrochlore. Le composé $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$.

Mat. Res. Bull. 5, p. 797-806

J. PANNETIER - J. LUCAS

Niobates et tantalates de cadmium oxyfluorés contenant des cations trivalents

C.R. Acad. Sci. Paris, 270, p. 1013-1014

P.D. PATHAK - N.G. VASAVADA

Thermal expansion of NaCl, KCl and CsBr by X-ray diffraction and the law of corresponding states

Acta Cryst. A 26, p. 655

L.A. SHUVALOV

Symmetry aspects of ferroelectricity

J. Phys. Soc. Japan, 28, p. 38-51

Yu.N. VENEVTSEV - A.G. KAPYSHEV and Coll.

New ferroelectrics and seignettomagnets of the perovskite and pyrochlore type ; synthesis and study of the crystal structure and properties.

J. Phys. Soc. Japan, 28, Suppl., p. 139-144.

1971

G. BAUD - J.P. BESSE

Oxydes ternaires du type $A_2BB'O_7$: les niobates $Sm_2B^{III}NbO_7$ ($B^{III} = Eu... Lu, Y, Sc, In$)

C. R. Acad. Sci. Paris, 272, p. 1222-1224

I.N. BELYAEV - L.N. AVERYANOVA - L.A. SOLOVEV - U.M. EZMOV

The compound $PbLaTiNbO_7$ with a crystal structure of pyrochlore type
Russ. J. Inorg. Chem. 16 (6), p. 463-464

D. BERNARD - S. LE MONTAGNER - J. PANNETIER - J. LUCAS

Un nouveau composé ferroélectrique $Cd_2Nb_2O_6S$

Mat. Res. Bull. 6, p. 75-80

R.J. BOUCHARD - J.L. GILLSON

A new family of bismuth precious metal pyrochlores

Mat. Res. Bull. 6, p. 669-680

Y. CALAGE

Evolution structurale de solutions solides oxyfluorées et synthèse de nouveaux thiofluorures de structure pyrochlore

Thèse 3e cycle - Rennes

Y. CALAGE - J. PANNETIER - J. LUCAS

Evolution structurale de quelques solutions solides oxyfluorées de structure pyrochlore

J. Solid State Chem. 3 (3), p. 425-428

G. COURBION - C. JACOBONI - R. DE PAPE

Les substitutions cationiques dans la structure pyrochlore type $RbNiCrF_6$

C. R. Acad. Sci. Paris, 273, p. 809-812

1971

D.G. DEMUROV - Yu.N. VENEVTSEV

Phase transition in $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ at 80°K

Sov. Phys. Solid State, 12 (8), p. 1968-1969

D.G. DEMUROV - Yu. N. VENEVTSEV

Synthèse et étude des pyrochlores $\text{Cd}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$, $\text{B}' = \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$
 $\text{B}'' = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$

Kristallografiya, 16, p. 168-171

G.I. GOLOVSHCHIKOVA - V.A. ISUPOV - I.E. MYLNIKOVA

Peculiarities of the dielectric polarization of cadmium pyroniobate

Fiz. Tverd. Tela, 13 (8), p. 2349-2352

J.F. Mc CAFFREY, N.T. Mc DEVITT, C.M. PHILLIPPI

Infrared lattice spectra of rare-earth stannate and titanate pyrochlores

J. Opt. Soc. Amer. 61 (2), p. 209-212

G.J. Mc CARTHY

Divalent Europium compounds in the system Eu-Mo-O and Eu-W-O .

Mat. Res. Bull. 6 (1), p. 31

J.Y. MOISAN

Synthèse et Etudes d'antimoniates et niobates substitués à structure pyrochlore

Thèse de 3e cycle - Rennes

J.Y. MOISAN - J. PANNETIER - J. LUCAS

Substitutions Cd/Zn et O/S dans le sous-réseau ($\text{A}_2\text{X}'$) de la structure pyrochlore

C.R. Acad. Sci. Paris, 272, p. 838-841

1971

S. NANAMATSU - M. KIMURA - K. DOT - M. TAKAHASHI

Ferroelectric properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ single crystal.

J. Phys. Soc. Japan, 30, p. 300-301

A.W. SMITH - G. BURNS - B.A. SCOTT - H.D. EDMONDS

Nonlinear optical properties of potassium-lithium niobates

J. of Appl. Phys., 42 (2), p. 684-686

E.C. SUBBARAO

"Ferroelectric Materials"

School in Solid State Chemistry, December, KANPUR

Edité par C.N. RAO, Solid State Chemistry - Marcel DEKKER Inc.

New-York 1974

I.S. ZHELUDEV

"Physics of cristalline dielectrics"

Plenum Press, New-York-London

1972

I.N. BELYAEV - L.N. AVERYANOVA - L.A. SOLOVEV - V.M. EZHOV - Yu. GOLTSOV

Synthesis and certain properties of new compounds with a pyrochlore structure

Sov. Phys. Crist., 17 (1), p. 98-101

F. BRISSE - D.J. STEWART - V. SEIDL - O. KNOP

Pyrochlore VIII : studies of some 2-5 pyrochlores and related compounds and minerals

Can. J. Chem. 50, p. 3648-3666

1972

V.S. CHINCHOLKAR

Electrical properties of some new pyrochlores

J. Chem. Soc. Chem. Comm., p. 723-724

J.Y. LE MAROUILLE

Etude structurale du méta-methoxy benchroténoate de méthyle

Thèse 3e cycle - Rennes

J.M. LONGO - P.M. RACCAH - J.A. KAFALAS - J.W. PIERCE

Preparation and structure of a pyrochlore and a perovskite in the

BiRhO_{3+x} system

Mat. Res. Bull., 7, p. 137-146

T. MATSUOKA - Y. MATSUO - M. SASAKI - S. HAYAKAWA

Preparation and characterization of Cd_2TiWO_7

J. Amer. Ceram. Soc., 55 (2), p. 106-107

J. PANNETIER - Y. CALAGE - J. LUCAS

Nouvelles pyrochlores $\text{Cd}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{S}$

Mat. Res. Bull., 7, p. 57-62

A.W. SLEIGHT

High pressure preparation of $\text{Hg}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Mat. Res. Bull., 7, p. 827-830

G.A. SMOLENSKY - V.A. ISUPOV

New classes of ferroelectrics of displacement type

J. Phys. 33, colloque C2, p.C2-C25

1972

A.G. TUTOV - V.I. BADER - I.E. MYL'NIKOVA

Synthesis and X-rays diffraction study of single crystals of a new pyrochlore containing lithium $\text{SrLiTa}_2\text{O}_6\text{F}$
Sov. Phys. Crystall., 17 (2), p. 345-346

B.M. WANKLYN

Flux growth of some complex oxide materials
J. Mat. Science, 7, p. 813-821

1973

D. BERNARD - J. PANNETIER - J.Y. MOISAN - J.LUCAS

Influence des substitutions sur les transitions de phase des pyrochlores dérivées de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$
J. Solid State Chem., 8, p. 31-36

G.I. GOLOVSHCHIKOVA - V.A. ISUPOV - A.G. TUTOV - I.E. MYL'NIKOVA -
P.A.NIKITINA - O.I. TULINOVA

Relaxational character of the dielectric polarization in the region of the phase change of new compounds of the pyrochlore type
Sov. Phys. Solid State, 14 (10), p. 2539-2542

J.B. GOODENOUGH - J.A. KAFALAS

Exploring the $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$ compounds
J. Solid State Chem., 6, p. 493-501

V.S. GORELIK - O.P. MAKSIMOV - G.G. MITIN - M.M. SUSHCHINSKII

Temperature dependance of the intensity of the second optical harmonic generated in barium titanate
Sov. Phys. Solid State, 15 (6), p. 1133-1135

1973

V.R. HOPPE - R. JESSE

Quaternäre Fluoride mit zweiwertigem Kupfer $M^I Cu^{II} M^{III} F_6$
Z. anorg. Allgem. Chem., 402, p. 29-38

V.V. KIRILLOV - V.A. ISUPOV

Relaxation polarization of $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. A ferroelectric with
a diffused phase transition
Ferroelectrics, 5, p.3-9

B.F. LEVINE

Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities for various
crystal structures
Phys. Rev., 7B, p. 2600-2626

G.M. LOIACONO

Application of differential thermal analysis to the study of ferroelec-
tric transitions
Ferroelectrics 5, P. 101-105

D. LOUER - D. WEIGEL

Polymorphisme et dilatation thermique du nitrate de cadmium anhydre
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 96, p. 340-345

R.A. Mac CAULEY

Infra-red absorption characteristics of the pyrochlore structure
J. Opt. Soc. Amer. 63 (6), p. 721-725

J. PANNETIER

Energie électrostatique des réseaux pyrochlore
J. Phys. Chem. Solids, 34, p. 583-589

1973

R.D. SHANNON - C. CALVO

Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$

Acta. Cryst., B29, p. 1338-1345

A.G. TITOV

Space symmetry of polar antiferroelectric crystals

Sov. Phys. Solid State, 15 (1), p. 154-156

1974

J. BACHELIER - E. QUEMENEUR

Mise en évidence dans le système $\text{PbO-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ d'une phase pyrochlore

Bull. Soc. Chim. Fr., p. 2399-2401

M. BOLTE - J.P. BESSE - M. CAPESTAN

Etude des systèmes $\text{M}_2\text{LiNbO}_2\text{F}_4$ - LiNbF_6 et $\text{M}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4$ - NaTaF_6

Revue de Chimie Minérale, 11, p. 269-275

F. CHAMPLON

Etude des systèmes $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{ZrF}_4$. Mise en évidence de nouvelles pyrochlores

Thèse 3e cycle - Rennes

F. CHAMPLON - D. BERNARD - J. PANNETIER - J. LUCAS

Nouveaux pyrochlores thio et oxyfluorés contenant du mercure divalent.

C.R. Acad. Sci. Paris, 278, p. 1185-1187

G. COURBION - C. JACOBINI - R. DE PAPE

Ordre cationique 1/3 dans les pyrochlores $\text{A}^{\text{I}} (\text{M}_{0.5}^{\text{I}} \text{Al}_{0.5}) \text{F}_6$

(M = Li, Na, K, Rb)

Mat. Res. Bull. 9 (4), p. 425-434

1974

G. DESGARDIN - G. JEANNE - B. RAVEAU

Etude du comportement de l'antimoine V dans les oxydes $A_2B_2O_7$.

Les pyrochlores $Cd_{2-x}Bi_x(Sb_{2-x}Ti_x)O_7$.

C.R. Acad. Sci. Paris, 279C, p. 565-568

J. GRANNEC - H. BAUDRY - J. RAVEZ - J. PORTIER

Sur de nouveaux composés oxyfluorés de terres rares de structure pyrochlore

J. Solid State Chem., 10, p. 66-71

P.H. HUBERT

Contribution à l'étude des molybdates des terres rares : bimolybdates $Ln_2Mo_2O_7$.

Bull. Soc. Chim. France, p. 2385

V.A. ISUPOV - G.I. GOLOVSHCHIKOVA - I.E. MYL'NIKOVA

Unusual ferroelectric properties of cadmium pyroniobate

Ferroelectrics, 8, p. 507

G. JEANNE - G. DESGARDIN - B. RAVEAU

Synthèse et évolution structurale de nouveaux pyrochlores au Bismuth.

Mat. Res. Bull., 9 (10), p. 1321-1332

R. JESSE - R. HOPPE

Zur Kenntnis der $RbNiCrF_6$: über $CsCuMF_6$, $CsMgMF_6$ und $CsZnMF_6$

Z. Anorg. Allg. Chem., 403, p. 143-148

M. KIMURA - S. NANAMATSU - T. KAWAMURA - S. MATSUSHITA

Ferroelectric, electrooptic and piezoelectric properties of $Nd_2Ti_2O_7$ single crystals

Japan J. Appl. Phys., 13 (9), p. 1473-1474

1974

D. MICHEL - M. PEREZ Y JORBA - R. COLLONGUES

Etude de la transformation ordre-désordre de la structure fluorite
à la structure pyrochlore pour les phases $(1-x) \text{ZrO}_2 - x \text{Ln}_2\text{O}_3$
Mat. Res. Bull. 9 (11), p. 1457-1468

S. NANAMATSU - M. KIMURA - K. DOI - S. MATSUSHITA - N. YAMADA

A new ferroelectric : $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Ferroelectrics, 8, p. 511-513

S. NANAMATSU - M. KIMURA

Ferroelectric properties of $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ single crystals
J. Phys. Soc. Japan, 36, p. 1495

J. OSTORERO - H. MAKRAM

Single crystal growth of some pyrochlore type compounds of platinum (IV)
at low pressure
J. of Crystal Growth, 24/25, p. 677-678

J. PANNETIER

La structure pyrochlore : approche théorique par un modèle d'énergie
de réseau. Nouveaux matériaux.
Thèse - Rennes

Yu.M. POPLAVKO - A.S. KNYAZEV - V.P. ZAKHAROV - V.G. TSYKALOV -
V.V. ALEKSEEV

Vibrational and dielectric spectra of cadmium pyroniobate
Fiz. Tverd. Tela. 16, p. 713-718

V.I. POPOLITOV - L.A. IVANOVA - S.Yu. STEPHANOVITCH - V.V. CHETCHKIN -
A.N. LOBACHEV - Yu.N. VENEVTSEV

Ferroelectric ABO_4 , synthesis of single crystals and ceramics; dielectric
and nonlinear optical properties.
Ferroelectrics, 8, p. 519-520

1974

J. RAVEZ - A. PERRON - J.P. CHAMINADE - P. HAGENMULLER - L. RIVOALLAN
Etude des propriétés cristallographiques, diélectriques et d'optique
non linéaire de quelques nouvelles phases de composition

$\text{Ba}_x\text{Li}_{5-2x}\text{Nb}_5(1-y)\text{Ta}_{5y}\text{O}_{15}$ et de structure bronzes oxygénés de tungstène
quadratique

J. Solid State Chem. 10, p. 274

C. ROCCHICCIOLI-DELTCHIEFF - R. FRANCK

Contribution à la spectrophotométrie d'absorption infra-rouge à l'étude
des niobates, tantalates et antimoniates

Séminaire Chim. Etat Solide, 7, Masson, Paris

A.W. SLEIGHT

New ternary oxides of Re, Os, Ir and Pt with cubic crystal structures

Mat. Res. Bull., 9 (9), p. 1177-1185

A.W. SLEIGHT

High-pressure substitutions for Cd in $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$

Mat. Res. Bull. 9 (11), p. 1437-1442

A.W. SLEIGHT

Synthesis of high pressure $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ and related composition

Mat. Res. Bull. 9 (9), P. 1185-1191

A.W. SLEIGHT - J.L. GILSON - J.F. WEIHER - W. BINDLOSS

Semiconductor-metal transition in novel $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$

Solid State communication 14 (4), p. 357-359

E.C. SUBBARAO

"Ferroelectric Materials"

Edité par C.N.R. R A O, Marcel Dekker, Inc., New-York

1974

C.J.J. VAN LOON

A systematic derivation of ABX_3 structures

J. Solid State Chem. 10 (3), p. 195-205

J.B. WOOTEN - G.G. LONG - L.H. BOWEN

An ^{121}Sb Moosbauer study of metal antimonates

J. Inorg. Nucl. Chem. 36, p. 2177-2183

1975

F. ABRAHAM

Contribution à l'étude cristallographique du système Bi-Ru-O

Thèse 3e cycle - Valenciennes

F. ABRAHAM - G. NOWOGROCKI - D. THOMAS

Etude structurale de la phase pyrochlore $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

C.R. Acad. Sci., 280, p. 279-281

I.N. BELYAEV - A.G. SHRAMOVA

New compounds $\text{A}^{\text{II}}\text{SnB}^{\text{IV}}\text{NbO}_7$ with the pyrochlore crystal structure

Inorg. Mat., 11 (2), p. 226-229

D. BERNARD - J. PANNETIER - J. LUCAS

$\text{Hg}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{S}$ et $\text{Hg}_2\text{M}_2\text{F}_6\text{O}$: deux nouvelles familles de pyrochlores contenant du mercure et des métaux M de transition divalents

J. Solid State Chem. 14 (4), p. 328-334

T. BIRCHALL - A.W. SLEIGHT

Nonstoichiometric phases in the Sn-Nb-O and Sn-Ta-O systems having pyrochlore related structures

J. Solid State Chem. 13 (1-2), p. 118-130

1975

V.S. CHINCHOLKAR

Structural studies on new pyrochlore compounds of the type $A^+B^{3+}B_2^{4+}O_7$
Indian J. Chem. 13 (9), p. 968

M. FAUCHER - P. CARO

Ordre et désordre dans certains composés du type pyrochlore
J. Solid State Chem. 12 (1), p. 1 à 11

N.F. FEDOROV - T.A. TUNIK - S.N. RAZUMOVSKII - I.L. SERDYUK -
A.M. SHEVYAKOV

Titano-tantalates of rare earth elements and cadmium with the pyrochlore structure.

Zh. Neorg. Khim. 20 (11), Nov. 1975

J.L. FOURQUET - F. PLET - R. DE PAPE

Propriétés d'échange ionique du pyrochlore $TlNbO_3$ en présence de nitrates fondus ou solides.

Mat. Res. Bull. 10 (9), p. 933-939

M. GANNE - M. TOURNOUX

Structure et anomalie diélectrique de $Tl_2Ta_2O_6$

Mat. Res. Bull. 10 (2), p. 1313-1319

D. GROULT - C. MICHEL - B. RAVEAU

Propriétés d'échange d'ions des pyrochlores AB_2O_6 -III

J. Inorg. Nucl. Chem. 37, p. 1957-1959

D. GROULT - C. MICHEL - B. RAVEAU

Sur de nouveaux pyrochlores lacunaires d'ions bivalents synthétisés par échange d'ions.

J. Inorg. Nucl. Chem. 37, p. 2203-2205

1975

C. HENAUULT - G. DESGARDIN - B. RAVEAU

Etude cristallographique de nouveaux oxydes ternaires d'antimoine de type pyrochlore

Revue Chimie Minérale. 12, p. 247-254

D.E. HOLMES - M.L. HARVILL - L.D. BOGAN

A survey of ABX_3 Halides for optical second harmonic generation

Mat. Res. Bull. 10 (7), p. 753-760

P.H. HUBERT

Contribution à l'étude des molybdites lanthanidiques : III Etude structurale de $Sm_2Mo_2O_7$

Bull. Soc. Chim. France, 11-12, p. 463-464

CH. JACOBONI

Les pyrochlores fluorés du type $RbNiCrF_6$: Synthèse, croissance cristalline, structure et propriétés. Structure cristalline de Rb_2CrF_5

Thèse Université Paris VI

G. JEANNE - G. DESGARDIN - G. ALLAIS - B. RAVEAU

Etude des propriétés ferroélectriques de quelques oxydes ternaires de type pyrochlore

J. Solid State Chem. 15 (2), p. 193-202

S. IARACH

Preparation and doping of $CaLaZrTaO_7$ pyrochlore.

Inorg. Chim. Acta. 15 (2), L8

1975

C. MICHEL - D. GROULT - B. RAVEAU

Propriétés d'échange d'ions des pyrochlores $A_2B_2O_6$ - I

J. Inorg. Nucl. Chem. 37, p. 247-250

C. MICHEL - D. GROULT - A. DESCHAMVRES - B. RAVEAU

Propriétés d'échange d'ions des pyrochlores $A_2B_2O_6$ - II

J. Inorg. Nucl. Chem. 37, p. 251-255

C. MICHEL - C. ROBERT - D. GROULT - B. RAVEAU

Nouveaux pyrochlores lacunaires riches en potassium $K_{1+\alpha}$ ($Ta_{1+\alpha} W_{1-\alpha}$)
 O_6 , H_2O synthétisés par échange cationique en phase solide.

Mat. Res. Bull. 10 (9), p. 949-955

S. NANAMATSU - M. KIMURA - T. KAWAMURA

Crystallographic and dielectric properties of ferroelectric $A_2B_2O_7$
(A = Sr, Ba; B = Ta, Nb) crystals and their solid solutions

J. Phys. Soc. Japan. 38 (3), p. 817-824

J. PANNETIER - H. L'HELGOUALCH - G. FONTENEAU

Programme d'affinement de structure (MARYSE)

Communications personnelles.

N. RAMADASS - T. PALANISAMY - J. GOPALAKRISHNAN - G. ARAVAMUDAN -
M.V.C. SASTRI

Some ABO_3 oxids with defect pyrochlore structure

Solid State Comm. 17 (4), p. 545-547

M. ROUSSEAU - J.Y. GESLAND - J. JULLIARD - J. NOUET - J. ZAREMBOWITCH -
A. ZAREMBOWITCH

Changement de phase structural dans $RbCdF_3$ et $TlCdF_3$

Le Journal de Physique Lettres. 36, Mai, L121 à L124

1975

K. SCHEUNEMANN - H.K. MULLER-BUSCHBAUM

Zur Kristallostruktur von $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

J. Inorg. Nucl. Chem. 37, p. 1879-1881

J.C. TOLEDANO - L. PATEAU - J. PRIMOT - J. AUBREE - D. MORIN

Etude dilatométrique de la transition ferroélastique de l'orthophosphate de plomb monocristallin

Mat. Res. Bull. 10 (2), p. 103-112

J. TREHOUX - F. ABRAHAM - D. THOMAS

Préparation et caractérisation d'un pyrochlore non stoechiométrique contenant du bismuth pentavalent.

C.R. Acad. Sci. 281, p. 379-380

M. VLASSE - J.P. CHAMINADE - J.C. MASSIES - M. POUCHARD

Structure de l'oxyfluorure de Ta et Na: $\text{Na}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}_2$

J. Solid State Chem. 12 (1), p. 102-109

1976

D. BERNARD - L. RIVOALLAN - J. LUCAS

Les pyrochlores ferroélectriques dérivés de $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{S}$: mise en évidence des transitions de phase par des techniques d'optique non-linéaire

Solid State Comm. 18 (7), p. 927-930

Y. CALAGE - J. PANNETIER

Electric field gradients in pyrochlore compounds

J. Phys. Chem. Solids (à paraître)

J. P. DOUGHERTY - S.K. KURTZ

A second harmonic analyzer for the detection of non-centrosymmetry

J. Appl. Cryst. (9), p. 145-158

1976

N.F. FEDOROV - T.A. TUNIK - S.N. RAZUMOVSKII - L.I. MIKHAILOVA

Iron-containing niobates of rare earth elements and cadmium with the pyrochlore structure.

Zhurn. Neorg. Khimii. 21 (1), p. 89-93

N.F. FEDOROV - O.V. MELNIKOVA - T.P. SMORODINA

Synthesis and physicochemical study of complex calcium rare-earth niobates with the pyrochlore structure.

Zhurn. Neorg. Khimii. 21 (2), p. 362-366

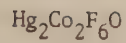
A.W. SLEIGHT - J.D. BIERLEIN

Phase transition in $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and the $\text{Cd}_2\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_7$ series.

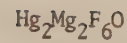
Solid State Comm. 18 (1), p. 163-166

APPENDICE

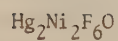
RESULTATS STRUCTURAUX. INTENSITES
OBSERVEES et CALCULEES



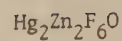
h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	16178	20211
2 2 0	0	9
3 1 1	12570	13084
2 2 2	75171	77585
4 0 0	23376	23436
3 3 1	18630	17300
4 2 2	341	545
3 3 3		210
5 1 1	8270	8284
4 4 0	34970	34764
5 3 1	7141	6431
5 3 3		1414
6 2 2	31719	30547
4 4 4	7010	7574
7 1 1		1927
5 5 1	2824	675
6 4 2	129	14
7 3 1		1367
5 5 3	2825	1709
8 0 0	4553	4560
7 3 3	2086	2318
8 2 2		261
6 6 0	331	158
7 5 1		1941
5 5 5	13940	610
6 6 2		11039
8 4 0	9530	9347
9 1 1		648
7 5 3	2715	1925
6 6 4	149	87
9 3 1	915	939
8 4 4	7950	7404
9 3 3		1036
7 7 1	2258	843
7 5 5		402
10 2 0		66
8 6 2	136	45
9 5 1		1444
7 7 3		191
10 2 2	10235	6743
6 6 6		2247
9 5 3	1361	1087
10 4 2	117	23
11 1 1	1177	670
7 7 5		404
8 8 0	3289	2903
11 3 1		1058
9 7 1	2413	1200
9 5 5		272
11 3 3		310
9 7 3	12713	518
10 6 2		12908
12 0 0		1298
8 8 4	9789	7827



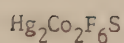
h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	79552	89577
3 1 1	59153	57151
2 2 2	161424	157435
4 0 0	45550	45364
3 3 1	59112	60943
4 2 2	1044	1079
3 3 3		1795
5 1 1	30172	29119
4 4 0	75288	73528
5 3 1	26576	26565
5 3 3		6432
6 2 2	72369	65189
4 4 4	15850	16150
7 1 1		
5 5 1	11959	11554
7 3 1		6667
5 5 3	13023	6076
8 0 0	9152	9996
7 3 3	7133	7422
8 2 2		657
6 6 0	616	
5 5 5		1845
7 5 1	35399	7132
6 6 2		24720
8 4 0	19274	20870
9 1 1		2810
7 5 3	9541	7167
6 6 4	97	163
9 3 1	4050	4044
8 4 4	16721	17395
9 3 3		3399
7 7 1	8565	2985
7 5 5		1952
10 2 0		117
8 6 2	100	31
7 7 3		1173
9 5 1		4804
6 6 6	25952	5139
10 2 2		15417
9 5 3	4172	4329
10 4 2	51	55
11 1 1		2174
7 7 5	3547	1638
8 8 0	6599	6974
9 5 5		1526
9 7 1	10738	4482
11 3 1		4195
10 6 0		250
8 6 6	263	14
11 3 3		1452
9 7 3	35998	2679
10 6 2		29467
12 0 0		3133
8 8 4	19441	16422
11 5 1		3390
7 7 7	3944	1011
10 6 4		284
12 2 2	495	44
9 7 5		4350
11 5 3	8835	4643



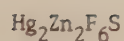
h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	8110	9874
2 2 0	61	0
3 1 1	6205	6282
2 2 2	37942	37585
4 0 0	11401	11595
3 3 1	8185	7873
4 2 2	170	217
3 3 3		99
5 1 1	3907	3526
4 4 0	17470	15002
5 3 1	3053	2780
6 2 0	118	118
5 3 3		569
6 2 2	15256	13014
4 4 4	3213	3305
7 1 1		720
5 5 1	1126	306
6 4 2	47	8
7 3 1		568
5 5 3	1274	599
8 0 0	1657	1750
7 3 3	675	766
8 2 2		62
6 6 0	74	50
7 5 1		669
5 5 5	5453	187
6 6 2		4162
8 4 0	3533	3541
9 1 1		237
7 5 3	939	624
6 6 4	20	24
9 3 1	310	300
8 4 4	2218	2598
9 3 3		314
7 7 1	554	241
7 5 5		138
10 2 0		13
8 6 2	16	6
9 5 1		392
7 7 3		79
10 2 2	2867	2275
6 6 6		758
9 5 3	220	343
10 4 2	0	4
11 1 1		183
7 7 5	260	125
8 8 0	727	942
11 3 1		293
9 7 1	764	334
9 5 5		99
10 6 0		32
8 6 6	0	1
11 3 3		97
9 7 3	4687	163
10 6 2		3942
12 0 0		411
8 8 4	2288	2249
11 5 1		191
7 7 7	199	74
12 2 2		7
10 6 4	20	30
11 5 3		338
9 7 5	497	297
12 4 0	2206	2621



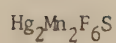
h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	7920	8706
2 2 0	0	0
3 1 1	6235	5346
2 2 2	37255	40342
4 0 0	11620	12343
3 3 1	8284	7532
4 2 2	167	175
3 3 3		74
5 1 1	3931	3221
4 4 0	17360	16085
5 3 1	3171	2734
6 2 0	105	132
5 3 3		517
6 2 2	16113	13517
4 4 4	3259	3308
7 1 1		758
5 5 1	1266	312
6 4 2	38	14
7 3 1		515
5 5 3	1352	584
8 0 0	1613	1816
7 3 3	686	822
8 2 2		58
6 6 0	71	56
7 5 1		657
5 5 5	5240	191
6 6 2		4172
8 4 0	3282	3440
9 1 1		256
7 5 3	835	693
6 6 4	20	30
9 3 1	327	312
8 4 4	2272	2609
9 3 3		349
7 7 1	577	281
7 5 5		159
10 2 0		19
8 6 2	11	5
9 5 1		428
7 7 3		77
10 2 2	2935	2199
6 6 6		733
9 5 3	231	392
10 4 2	30	8
11 1 1		199
7 7 5	196	133
8 8 0	722	902
11 3 1		358
9 7 1	797	401
9 5 5		117
10 6 0		42
8 6 6	0	3
11 3 3		107
9 7 3	4726	183
10 6 2		3672
12 0 0		367
8 8 4	2332	2075
11 5 1		242
7 7 7	183	94
12 2 2		7
10 6 4	13	46
11 5 3		393
9 7 5	676	350
12 4 0	2286	2445



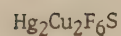
h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	22730	23736
2 2 0	107	192
3 1 1	11515	10481
2 2 2	76873	75566
4 0 0	20908	21301
3 3 1	17761	18577
4 2 2	290	184
3 3 3		105
5 1 1	6982	6576
4 4 0	33375	31903
5 3 1	7177	6893
6 2 0	471	509
5 3 3		924
6 2 2	26089	25896
4 4 4	5393	6163
7 1 1		1745
5 5 1	2284	783
6 4 2	141	100
7 3 1		936
5 5 3	2092	1087
8 0 0	3663	3643
7 3 3	1523	1854
8 2 2		84
6 6 0	248	178
7 5 1		355
5 5 5	9843	1206
6 6 2		7826
8 4 0	6273	6138
9 1 1		571
7 5 3	2148	1475
6 6 4	482	105
9 3 1	498	457
8 4 4	4694	4796
9 3 3		729
7 7 1	1228	535
7 5 5		309
10 2 0		56
8 6 2	123	0
9 5 1		633
7 7 3		108
10 2 2	5649	3788
6 6 6		1262
9 5 3	1120	743
10 4 2	166	26
11 1 1		291
7 7 5	512	185
8 8 0	1434	1484
11 3 1		563
9 7 1	1452	656
9 5 5		195
11 3 3		123
9 7 3	5978	192
10 6 2		5468
12 0 0		490
8 8 4	3359	2949



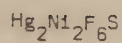
h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	26870	26941
2 2 0	128	133
3 1 1	9845	10164
2 2 2	104676	104157
4 0 0	28595	29606
3 3 1	19773	19862
4 2 2	143	177
3 3 3		63
5 1 1	6831	6585
4 4 0	46961	46283
5 3 1	7266	6679
6 2 0	651	494
5 3 3		804
6 2 2	40145	37456
4 4 4	8024	8508
7 1 1		1838
5 5 1	2530	645
6 4 2	68	113
7 3 1		600
5 5 3	2117	1000
8 0 0	5682	5375
7 3 3	1313	1889
8 2 2		93
6 6 0	183	177
7 5 1		916
5 5 5	13042	332
6 6 2		11811
8 4 0	8897	9119
9 1 1		462
7 5 3	2485	1394
6 6 4	110	112
9 3 1	303	363
8 4 4	7747	7770
9 3 3		616
7 7 1	1769	536
7 5 5		263
10 2 0		81
8 6 2	14	0
9 5 1		534
7 7 3		43
10 2 2	8856	5953
6 6 6		1984
9 5 3	700	565
10 4 2		
11 1 1		194
7 7 5	273	104
8 8 0	2128	2460
11 3 1		491
9 7 1	1311	535
9 5 5		126
10 6 0		118
8 6 6	278	12
11 3 3		62
9 7 3	9471	104
10 6 2		8951
12 0 0		870
8 8 4	5020	4592
11 5 1		247
7 7 7	58	123
12 2 2		7
10 6 4	74	132
11 5 3		256
9 7 5	439	229
12 4 0	5082	5273



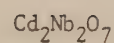
h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	16840	17795
2 2 0	71	120
3 1 1	7094	7050
2 2 2	56658	54842
4 0 0	15658	15038
3 3 1	13566	13027
4 2 2	49	83
3 3 3		52
5 1 1	4207	4207
4 4 0	25605	24121
5 3 1	4742	4633
6 2 0	312	376
5 3 3		505
6 2 2	20879	18962
4 4 4	4099	4234
7 1 1		1207
5 5 1	2024	492
6 4 2	219	108
7 3 1		392
5 5 3	997	588
8 0 0	2612	2744
7 3 3	1079	1215
8 2 2		34
6 6 0	190	132
7 5 1		542
5 5 5	6681	187
6 6 2		5685
8 4 0	4092	4180
9 1 1		334
7 5 3	1227	924
6 6 4	106	92
9 3 1	248	181
8 4 4	3628	3701
9 3 3		418
7 7 1	824	339
7 5 5		184
10 2 0		62
8 6 2	73	2
9 5 1		260
7 7 3		22
10 2 2	3650	2660
6 6 6		886
9 5 3	402	402
10 4 2	90	49
11 1 1		98
7 7 5	133	51
8 8 0	909	1099
11 3 1		321
9 7 1	681	361
9 5 5		99
10 6 0		86
8 6 6	96	18
11 3 3		26
9 7 3	3071	40
10 6 2		3618



h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	9692	9369
2 2 0	60	120
3 1 1	3841	3977
2 2 2	36561	35083
4 0 0	10562	10174
3 3 1	7542	7478
4 2 2	75	73
3 3 3		18
5 1 1	2483	2419
4 4 0	15870	14107
5 3 1	2675	2557
6 2 0	228	252
5 3 3		262
6 2 2	13612	11559
4 4 4	2878	2819
7 1 1		574
5 5 1	1067	260
6 4 2	66	53
7 3 1		271
5 5 3	665	324
8 0 0	1679	1584
7 3 3	567	627
8 2 2		24
6 6 0	51	81
7 5 1		357
5 5 5	4166	105
6 6 2		3359
8 4 0	2614	2622
9 1 1		186
7 5 3	703	464
6 6 4	79	48
9 3 1	137	99
8 4 4	2048	2019
9 3 3		240
7 7 1	485	154
7 5 5		89
10 2 0		22
8 6 2	0	0
9 5 1		150
7 7 3		23
10 2 2	1957	1571
6 6 6		523
9 5 3	107	231
10 4 2	0	10
11 1 1		73
7 7 5	71	44
8 8 0	324	620
11 3 1		154
9 7 1	262	188
9 5 5		56
10 6 0		36
8 6 6	47	8
11 3 3		23
9 7 3	1666	32
10 6 2		2204
12 0 0		190
8 8 4	1022	1150



h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	32111	35097
2 2 0	325	326
3 1 1	15499	15328
2 2 2	113575	114798
4 0 0	31814	33031
3 3 1	27972	28106
4 2 2	177	196
3 3 3		160
5 1 1		9603
	9537	9763
4 4 0	54964	51572
5 3 1	11457	11084
6 2 0	1107	867
5 3 3		1380
6 2 2		43530
	47267	44910
4 4 4	10083	10368
7 1 1		2925
5 5 1		1414
	4260	4339
6 4 2	170	233
7 3 1		1431
5 5 3		1622
	2917	3053
8 0 0	6478	6569
7 3 3	2419	3095
8 2 2		76
6 6 0		311
	274	387
7 5 1		1838
5 5 5		533
6 6 2		14628
	17532	17000
8 4 0	10831	11348
9 1 1		1075
7 5 3		2691
	3970	3766
6 6 4	408	213
9 3 1	665	728
8 4 4	9584	10053
9 3 3		1349
7 7 1		1026
7 5 5		644
	3198	3019
10 2 0		129
8 6 2		6
	0	135
9 5 1		1009
7 7 3		184
10 2 2		7948
6 6 6		2649
	10482	11791



h k l	I _{obs}	I _{cal}
1 1 1	222	152
2 2 0	0	1
3 1 1		53
2 2 2	169710	168067
4 0 0	52165	50390
3 3 1	6456	7207
4 2 2	972	915
3 3 3		758
5 1 1	2550	1882
4 4 0	68877	71124
5 3 1	323	423
6 2 0	652	598
5 3 3		22
6 2 2	62239	63458
4 4 4	15119	16252
7 1 1		176
5 5 1	266	72
6 4 2	86	50
7 3 1		47
5 5 3	302	129
8 0 0	8931	8994
7 3 3	572	582
8 2 2		283
6 6 0	631	251
7 5 1		96
5 5 5	22180	117
6 6 2		22133
8 4 0	18704	19010
9 1 1		16
7 5 3	308	163
6 6 4	233	132
9 3 1	0	3
8 4 4	14903	14657
9 3 3		183
7 7 1	376	69
7 5 5		0
10 2 0		75
8 6 2	129	28
9 5 1		73
7 7 3		34
10 2 2	18391	13234
6 6 6		4411
9 5 3	90	54
10 4 2	109	21
11 1 1	62	47
7 7 5		2
8 8 0	5791	5795
11 3 1		26
9 7 1	117	65
9 5 5		2
10 6 0		200
8 6 6	328	10
11 3 3		3
9 7 3	25949	33
10 6 2		25080
12 0 0		2641
8 8 4	16947	14522
11 5 1		17
7 7 7	147	34

VU :

Le Président de la Thèse

VU :

Le Directeur de Thèse

VU pour autorisation de soutenance N° 96/5/6 n° 20
RENNES, le 18 6 JUIN 1975

Le Président de l'Université de RENNES,

R. DABARD

